OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ADSORBIERTEM JOD

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS KOFFER
aus Wien

1962

7202

OPTISCHE UNTERSUCHUNGEN AN ADSORBIERTEM JOD

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der
Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Eberhard-Karls-Universität
zu Tübingen

vorgelegt von
HANS KOFFER
aus Wien

1962

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Juli 1962

Dekan: Prof. Dr. K. Grell

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Kortüm

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Rüdorff

Fotodruck PRÄZIS · Tübingen

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn
Professor Dr.Gustav K o r t ü m möchte ich
für die großzügige Unterstützung dieser Arbeit
und für das Wissen, das er mir vermittelte, danken.

Ich widme diese Arbeit meinen Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549608_0009

I N H A L T S Ü B E R S I C H T

Seite

I.EINLEITUNG 5

1. Überblick über die Jodspektren.....6
   a.) Spektren im Gaszustand und in LMM 6
   b.) Spektren von adsorbiertem Jod 8
2. Die Kubelka-Munk-Theorie.....8
3. Adsorptionsmessungen mit anderen Methoden.....10

II. EIGENE MESSUNGEN.....12

1. Experimentelles und Substanzen.....12
   a.) Spektralphotometer 12
   b.) Aerosil 12
   c.) Jod 12
   d.) Die Adsorption 13
   e.) Messung der Adsorptionsisotherme 14
   f.) Stufenweise Desorption, T-Abhängigkeit 15
   g.) $BaSO_4$ 15
   h.) KCl 16
   i.) Kieselgel 16
2. Meßergebnisse.....16
   a.) Adsorptionsisothermen 22
   b.) Stufenweise Desorption 22
3. Diskussion der erhaltenen Spektren.....26
   a.) Jod an ausgeheiztem $BaSO_4$ 26
   b.) an nicht ausgeheiztem $BaSO_4$ 26
   c.) an schwach getrocknetem Kieselgel 27
   d.) an KCl 27
   e.) an Aerosil 27
4. Jodometrie und quantitative Auswertung der Spektren.....28
   A. Fest gebundenes Jod.....28
   B. Berechnung der Gleichgewichtskonstante.....33
      a.) Das deMaine'sche Verfahren 33
      b.) Die einzelnen Näherungsstufen 35
      c.) Die Absorptionsfaktoren bei den übrigen Wellenzahlen 39

d.) Diskussion der getrennten Spektren 43
e.) Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante 43
C. Die differentielle Adsorptionswärme.....46
III. ZUSAMMENFASSUNG.....48
Literaturverzeichnis 50
Lebenslauf 52

I. EINLEITUNG.

Das diffuse Reflexionsvermögen von an Pulvern adsorbierten Molekeln wird neuerdings mittels der Kubelka-Munk'schen Theorie ausgewertet. Abweichungen vom Kubelka-Munk'schen Gesetz bei hohen Belegungsdichten sind in der Literatur vielfach beschrieben und diskutiert worden. Es können aber auch Abweichungen bei niederen Konzentrationen auftreten, wenn die adsorbierten Moleküle trotz hoher Verdünnung assoziieren und wenn daraus eine Bande resultiert, welche den einzelnen Molekülen nicht zukommt. Eine zweite Ursache für Abweichungen kann die energetische Heterogenität einer Pulveroberfläche bilden. Wenn die Wechselwirkung der adsorbierten Moleküle mit der Oberfläche einen Einfluß auf die betreffenden Energiezustände hat, bedeutet dies, daß Lage und Höhe der molaren Bande konzentrationsabhängig werden.

Die vorliegende Arbeit legt diese beiden Effekte an Hand der Jodadsorption an verschiedenen Pulvern dar.

Die Jodspektren in verschiedenen Lösungsmitteln können heute meist in befriedigender Weise erklärt werden. Das Jodmolekül zeigt die Fähigkeit, mit Elektronendonatoren Komplexe zu bilden. Mullikens Deutung solcher Wechselwirkungen als "Charge-transferkräfte" hat sich als sehr fruchtbar erwiesen.

Die Auswertung der Reflexionsspektren nach Kubelka-Munk ermöglicht einen Vergleich der Spektren in adsorbierter Phase mit denen in Lösung.

Es wurde die Druck-, Temperatur-, Konzentrations- und Feuchtigkeitsabhängigkeit der Jodadsorption an Aerosil, Kieselgel, Bariumsulfat und Kaliumchlorid studiert. Dabei zeigte sich, daß diese Pulveroberflächen sich teilweise wie Lösungsmittel verhalten, daß aber andrerseits auch typische Grenzflächeneffekte auftreten, die man in Lösung nicht findet.

Die starke Adsorption an Salzen und Oxiden kann durch van der Waal'sche Kräfte allein nicht erklärt werden. Auch hier und zur Deutung der starken UV-Absorption scheint Mullikens Theorie befriedigende Erklärungsmöglichkeiten zu bieten.

1. Überblick über die Jodspektren.

a.) Spektren im Gaszustand und in Lösungsmitteln.

Bei den Lösungen von Jod in beliebigen LMM kann man bekanntlich zwei Extremfälle unterscheiden, die etwa durch die Lösungen in gesättigten perfluorierten Kohlenwasserstoffen einerseits, durch die Lösungen in Pyridin andrerseits repräsentiert werden. In ersteren löst sich das Jod mit violetter Farbe und liegt in Form von solvatisierten J_2-Molekeln vor, in der braunen Pyridinlösung ist es praktisch vollständig an das Pyridin in Form einer charge-transfer-Verbindung $Py^+-J_2^-$ gebunden (1), die sekundär sogar durch elektrolytische Dissoziation teilweise in die Ionen $Py^+-J + J^-$ zerfallen kann (2). Die übrigen Jodlösungen liegen zwischen diesen beiden Extremen, wobei die Molekülkomplexe zwischen Donor D und dem Acceptor J_2 mehr oder weniger stabil und damit mehr oder weniger stark dissoziiert sind, d.h. es liegen Gleichgewichte

$$(D,J_2 \leftrightarrow D^+-J_2^-) \rightleftharpoons D + J_2 \qquad (I)$$

vor, deren Konstanten eine Art Basizitätsskala der Donatoren liefern (3). Die polare Struktur D^+-J_2 ist nach der Theorie (1) am Grundzustand zu geringem, am angeregten Zustand zu ausschlaggebendem Anteil beteiligt, sodaß die zugehörige Lichtabsorption einer intensiven, charakteristischen "charge-transfer"-Bande entspricht, die im leicht zugänglichen UV liegt und bei den violetten Lösungen nicht beobachtet wird. Die Lage des Maximums dieser Bande hängt aufs engste zusammen mit der Ionisierungsenergie I des Donors, die Intensität der Bande hängt im wesentlichen vom Acceptor ab.(4). Für die Anregungsenergie E gilt die halbempirische Gleichung

$$E = 0{,}67I - 1{,}9 \text{ (eVolt)} \qquad (II)$$

Gleichzeitig mit dem Auftreten der charge-transfer-Bande wird die sichtbare Jodbande gegen kürzere Wellen verschoben um einen Betrag, der mit der Stabilität des Komplexes zusammenhängt (5). Je enger der Kontakt zwischen beiden Partnern des Komplexes ist, umso stärker ist die Blauverschiebung der sichtbaren J_2-Bande.

Bei den violetten Jodlösungen in inerten LMM findet man

oberhalb von 40 000 cm^{-1} einen starken Anstieg der Absorption, deren Maximum bei etwa 50 000 cm^{-1} liegt, und die als ein Elektronenaffinitätsspektrum gedeutet wird. Der Anstieg dieser Bande ist in verschiedenen LMM wie Heptan, Cyclohexan, CCl_4 usw. etwas verschoben gegenüber dem in den perfluorierten Kohlenwasserstoffen (6,7), und daraus hat man ebenfalls auf eine Komplexbildung des Jods mit diesen inerten LMM auf Grund von charge transfer Kräften geschlossen. Diese Interpretation ist jedoch auf Grund von thermodynamischen Überlegungen und Messungen der Jodlöslichkeit in solchen LM-Gemischen (8) nicht sehr wahrscheinlich (9), sodaß Mulliken diese Verschiebung der kurzwelligen Bande nach langen Wellen als einen "contact-charge-transfer" gedeutet hat(5).

In den violetten Lösungen des Jods in inerten LMM sowohl wie im Joddampf beobachtet man eine weitere schwächere, der Elektronenaffinitätsbande zum Teil überlagerte Bande im Bereich von 34 000 bis 37 000 cm^{-1}, die stark konzentrationsabhängig ist und im Fall des Dampfes sogar ein deutliches Maximum besitzt (10,11). Diese Abweichungen vom Lambert-Beer'schen Gesetz, das für die übrigen Banden in inerten LMM und im Dampf gültig ist, wurden der Assoziation zu einem J_4-Molekül zugeschrieben, was später von mehreren Autoren bestätigt wurde (12,13,14). Diese konnten auch die Lage des Maximums des J_4-Komplexes in Lösung, sowie seine Bildungsenthalpie ermitteln.

Da die Ionisierungsenergie I der J_2-Molekel 9,41 eV beträgt und nach Gleichung II die Anregungsenergie eines J_4-Komplexes 4,4 eV betragen würde, was mit der beobachteten Anregungsenergie von 4,66 eV innerhalb der Genauigkeit der Gleichung II übereinstimmt, liegt die Vermutung nahe (15), daß es sich bei der J_4-Molekel um einen auto-charge-transfer-Komplex handelt, bei dem die J_2-Molekel sowohl als Donor wie als Acceptor wirkt.

Die Mannigfaltigkeit der zwischenmolekularen charge transfer Komplexe ist außerordentlich groß, sie ist vor allem von Mulliken (1) ausführlich diskutiert und klassifiziert worden. Als Donormolekeln können z.B. auch negative Ionen wirken, sodaß die Reaktion

$$J^-_{aq} + J_2 \rightleftharpoons J_3^-{}_{aq} \qquad \text{III}$$

bei der Lösung von Jod in KJ-Lösung auftritt und den bekannten

dunkelbraunen Komplex liefert, der ebenfalls als charge transfer Komplex aufzufassen ist (16). Analog können positive Ionen als Acceptoren wirken, wie z.B. Ag^+ in den Komplexen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (17).

b.) Spektren von adsorbiertem Jod.

Schon Mulliken (1) hat darauf hingewiesen, daß die charge transfer Kräfte auch für die Adsorption eine wichtige Rolle spielen müssen. Ältere Arbeiten (18) über die Spektren von J_2, das an vakuumsublimierten Schichten von CaF_2 und BaF_2 adsorbiert war, zeigen, daß die sichtbare Bande des Jods sehr stark gegen kurze Wellen verschoben ist, analog wie beim J_3^--Komplex, und daß außerdem eine zweite Bande ähnlicher Intensität bei etwa 35 000 cm^{-1} auftritt, die wiederum als charge transfer Bande interpretiert werden kann. Die zugehörige Reaktion wäre analog zu III zu formulieren

$$Ca^{++}F_2^{--} + J_2 \rightleftharpoons (CaF)^+ + FJ_2^- \quad ,$$

d.h. die F^- Ionen der Oberfläche wirken als Donatoren. Auch in wässriger Lösung sind analoge Komplexe zwischen Cl^--Ionen und JCl bzw. JBr beobachtet worden.(19).

In neuester Zeit ist das Reflexionsvermögen von J_2, adsorbiert an verschiedenen Pulvern, untersucht worden (20), wobei ebenfalls die Bildung von charge transferKomplexen für die UV-Verschiebung des Jodspektrums verantwortlich gemacht wird.

2. Die Kubelka-Munk-Theorie.

Absorptionskoeffizient k, Streukoeffizient s und das diffuse Reflexionsvermögen R_∞ eines Pulvers von unendlicher Schichtdicke hängen in folgender Weise zusammen (22, 23):

$$\frac{(1 - R_\infty)^2}{2 R_\infty} = \frac{k}{s} \qquad \text{IV}$$

Die links stehende Größe wird als Kubelka-Munk-Funktion F(R) bezeichnet. Aus meßtechnischen Gründen bezieht man das Reflexionsvermögen einer Probe auf das eines nichtabsorbierenden Standards. Die Lichtabsorption kann zustandekommen durch

Eigenabsorption des Pulvers oder durch absorbierende Stoffe, die an der Pulveroberfläche adsorbiert bzw. verteilt sind. Eine solche Verteilung wird meist erreicht durch Vermahlen. Dann ist der Absorptionskoeffizient k proportional $\varepsilon.c$, also dem Extinktionskoeffizienten und der Konzentration (oder der Belegungsdichte) des absorbierenden Stoffes. Aus Gleichung IV erhält man

$$F(R) = \frac{k}{s} = \frac{\text{prop.}\,\varepsilon.c}{s} = a.c \qquad \text{V.}$$

a wird im folgenden als Absorptionsfaktor bezeichnet, er ist dem Extinktionskoeffizienten proportional.§. Man hat also genau wie bei Durchsichtsmessungen (Lambert-Beer'sches Gesetz) eine optische Meßgröße, nämlich F(R), welche der Konzentration proportional ist. Abweichungen von dieser Linearität treten immer bei hohen Absorptionen bzw. bei hohen Belegungsdichten auf. Dies wird erklärt durch den Einfluß der regulären Reflexion (24, 25), welche sich gerade an Stellen hoher Absorption stark bemerkbar macht. Zu hohe Belegungsdichten verändern auch den Streukoeffizienten. Außerdem kommen hier zu den Adsorbat-Oberfläche-Wechselwirkungen noch solche der adsorbierten Moleküle untereinander hinzu, welche die optischen Eigenschaften der Moleküle verändern.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß solche Wechselwirkungen schon bei kleinsten Belegungsdichten auftreten können. Es wird auch eine weitere Ursache zur Abweichung vom Kubelka-Munk'schen Gesetz diskutiert, welche auf der energetischen Inhomogenität gewisser Oberflächen beruht und sich in einer Verschiebung einer Bande mit zunehmender Konzentration äußern kann.

---

§ Für die Untersuchung des Spektrums adsorbierter Moleküle ist es klarer, wenn man als Bezugsstandard das Adsorbenspulver selbst nimmt, welches in gleicher Weise präpariert ist wie die Meßprobe, jedoch ohne Belegung mit dem Adsorbat. Eine eventuelle Eigenabsorption des Pulvers fällt dann heraus und man erhält das Spektrum des Adsorbats ohne Untergrund. Mißt man also die Höhe F(R) einer Bande in Abhängigkeit von der Konzentration, so muß die erhaltene Gerade oder Kurve immer durch den Ursprung gehen.

3. Adsorptionsmessungen mit anderen Methoden.

Auskunft über die Art der Bindung liefern unter anderem die Form der Adsorptionsisothermen und die Adsorptionswärme. Trapnell (26) gibt für diese als Grenze zwischen physikalischer Adsorption 6 kcal/Mol an, jedoch sprechen niedrigere Adsorptionswärmen nicht eindeutig für physikalische Adsorption. Nach Zettlemoyer (27) liegt die obere Grenze der physikalischen Adsorption bei etwa 10 kcal und die untere Grenze für Chemisorption bei etwa 15 kcal.

Aus der gewissen Willkür und Unsicherheit dieser Angaben ersieht man den Vorteil der spektroskopischen Methode, welche nicht nur die Entscheidung zwischen physikalischer Adsorption und Chemisorption zu treffen vermag, sondern auch die A r t der Wechselwirkung, und bei Überlagerung verschiedener Arten eventuell auch die Anteile derselben angeben kann.

Adsorptionswärmen kann man auf folgende Arten bestimmen: 1. kalorimetrisch. Auf diese Methode ist man trotz der Schwierigkeiten (geringe Wärmeleitfähigkeit der Pulver, geringe Effekte) angewiesen bei nicht reversibler Adsorption. 2. Mit Hilfe der isosteren Clausius-Clapeyron'schen Gleichung. Dies ist die geeignetste Methode bei leicht reversiblen Systemen und sie wurde auch von uns verwandt. 3. Durch Messung der Desorptionsgeschwindigkeit. Diese Methode setzt aber die Kenntnis oder Vernachlässigbarkeit der Aktivierungsenergie der Adsorption voraus.

Reyersen und Cameron (28) untersuchten gravimetrisch die Jodadsorption an getrocknetem, bei 600° aktiviertem Kiselgel. Sie fanden Isothermen, die konvex gegenüber der Druckachse verlaufen. Bei niederen Drucken sind diese Isothermen jedoch konkav zur Druckachse, woraus die Autoren auf einen unterschiedlichen Adsorptionstyp schlossen. Es ist wahrscheinlich die Wechselwirkung mit den Silanolgruppen, welche auch wir fanden. Mit Hilfe der Clausius-Clapeyron'schen Gleichung ermittelten die Autoren die differentielle Adsorptionswärme von durchschnittlich 11 kcal/Mol§.

---

§ Dieser Wert liegt etwas unter dem von uns gefundenen (13 kcal, s. II,4,C), was mit der Temperaturabhängigkeit und unterschiedlicher Belegungsdichte erklärt werden könnte.

Lowen und Broge (29) bestimmten die Zahl der Silanolgruppen an Kieselgel durch Adsorption von Methylrot und durch Veresterung. Demnach wird beim Trocknen bis 200° alles physikalisch adsorbierte Wasser abgegeben, bei noch höheren Temperaturen wird auch Wasser aus den Silanolgruppen abgespalten, und zwar zuerst aus benachbarten. Darauf weist auch das Infrarotspektrum hin (30): einige Tage bei 300 bis 350° ausgeheiztes Aerosil zeigt eine sehr scharfe Absorption bei 3749 cm^{-1}, welche der Valenzschwingung der isolierten Silanolgruppe zugeordnet wird. Bei Adsorption von Gasen oder niedriger Ausheiztemperatur ist diese Bande verbreitert und verschoben.§.

Der Vergleich der Adsorptionsisothermen von polaren und nichtpolaren Adsorbaten (Wasser, Methanol, Heptan) an Kieselgel zeigt, daß bei niederen Belegungsdichten Wasser und Methanol spezifisch adsorbiert werden (an die Silanolgruppen), während Heptan von diesem spezifischen Adsorptionsmechanismus nicht berührt wird (31). Die Isothermen von Wasser und Methanol steigen zuerst sehr stark an, werden aber von einer gewissen Konzentration ab flacher.&.

---

§ Zum Problem Wasser an SiO_2 vgl. auch II,4,A.

& Man vergleiche damit die von uns gefundene Adsorptionsisotherme von Jod an Aerosil, Abb.9.

II. EIGENE MESSUNGEN.

1. Experimentelles und Substanzen.

a.) Zur Aufnahme der Spektren verwandten wir das lichtelektrische Spektralphotometer, Typ PMQII mit Quarzoptik und dem Reflexionszusatz RA2 von ZEISS. Das Gerät enthielt einen Monochromator vom Typ M4QII. Als Lichtquelle diente oberhalb von etwa 3180 Å eine Glühlampe (6V,30 Watt), unterhalb eine Wasserstofflampe Typ H30. Als Empfänger diente der Sekundärelektronenvervielfacher IP28. Bei allen Wellenlängen konnte die Spaltbreite so gering gehalten werden, daß der Meßwert auch versuchsweise bei Vergrößern der Spaltbreite (und Verkleinern der Verstärkung) von dieser unabhängig blieb.

b.) Als Adsorbens verwandten wir KCl, $BaSO_4$ und Kieselgel (s.u.), sowie Aerosil, letzteres von der DEGUSSA. Es ist ein amorphes Kieselgel von großer Reinheit, welches durch Flammenhydrolyse von Siliciumtetrachlorid gewonnen wird und eine einheitliche Teilchengröße besitzt. Die spezifische Oberfläche unseres Präparats betrug 376 m^2/g. Die Übereinstimmung der Werte für die spezifische Oberfläche aus der elektronenoptisch bestimmten Teilchengröße und aus der Auswertung der Stickstoffadsorptionsisotherme nach BET andrerseits beweist, daß das Präparat porenfrei ist (32). Durch elektronenoptische Aufnahmen konnte man auch feststellen, daß Aerosil bei 1000° noch nicht nennenswert sintert. Über die Zahl der Silanolgruppen vgl. II,4,A.

c.) Für die Trocknung des Jods mußte größte Sorgfalt aufgewandt werden. Jod p.a. wurde mit KJ verrieben und mehrmals sublimiert. Dann wurde es mehrere Monate über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt. Hierauf wurde es in eine dünne Glasampulle gefüllt, die vorher getrocknet worden war. Diese wurde mittels Schliff an eine Hochvakuumpumpe angeschlossen und kurz evakuiert. Nach dem Abschmelzen der Ampulle wurde diese in eine Adsorptionsapparatur gebracht, um auch noch die letzten Spuren von Wasser zu entfernen. (Fig.1). Diese enthielt in einer Kugel Aerosil, (A), welches bei 130° 10 Stunden im Hochvakuum getrocknet wurde.

Diese Vorbehandlung des Aerosils zur Wasseraufnahme schien deshalb die günstigste, weil bei dieser Temperatur einerseits das physikalisch adsorbierte Wasser quantitativ desorbiert wird, andrerseits die Silanolgruppen noch erhalten bleiben, welche für die Wasseradsorption besonders aktiv sind (33). Hierauf wurde bei S abgeschmolzen und die Jodampulle mit einem Hammer H (einem in Glas eingeschmolzenen Drahtstift) zerschlagen. Das Jod wurde an das Aerosil adsorbiert und konnte durch Kühlen der kleinen Ampullen B1 usw. je nach Bedarf in diese eingefüllt werden, worauf bei t abgeschmolzen wurde. Diese Ampullen wurden nun zur Messung verwendet.

d.) Die Adsorption. In die Quarzküvette Q (Fig.2), an die ein Quarzrohr mit Übergangsstück Ü zu Jenaerglas angeschmolzen ist, wurde bei A das Adsorbens eingefüllt und das Rohr an die übrige Apparatur angesetzt. Diese bestand aus einem Temperierrohr

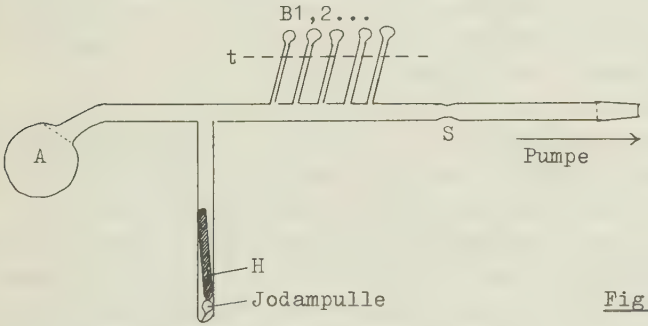


Fig. 1.

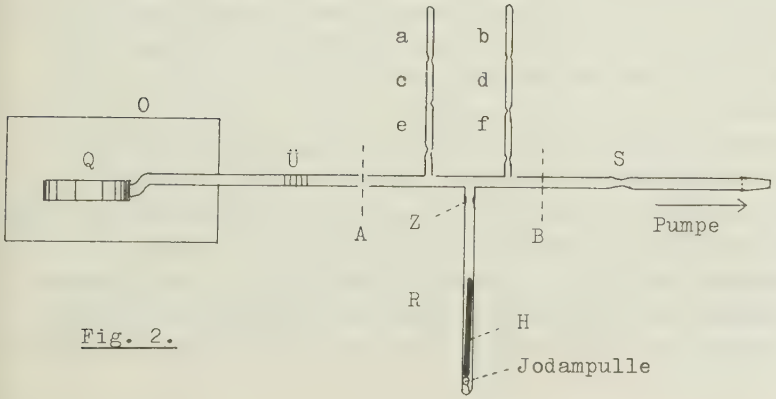


Fig. 2.

R, in welchem die Jodampulle und ein Hammer H bereitlagen. Die Apparatur wurde durch eine Kühlfalle mit flüssigem Stickstoff vor dem Pumpenöl der Öldiffusionspumpe geschützt, welche ein Vakuum von etwa 10^{-6} Torr herstellte. Nach etwa ein- bis zweistündigem Evakuieren wurde über die Küvette ein Küvettenofen O geschoben, der mit Asbest verschlossen wurde. Innerhalb einer Stunde hatte die Lufttemperatur 640° erreicht. Nun wurde ca.12 Stunden bei dieser Temperatur weiter abgepumpt. Während dieser Zeit wurde die Apparatur außerhalb des Ofens einigemale mit der Flamme abgefächelt. Dann wurde bei laufender Pumpe bei S abgeschmolzen. Eine zweite Küvette wurde in genau der gleichen Weise präpariert, jedoch ohne den Teil zwischen A und B. Diese diente als Vergleichsstandard. Die Temperatur des Adsorbens ist von entscheidender Bedeutung. Da der Reflexionsvorsatz keine Temperiervorrichtung hatte, wurde die Küvette mittels Pizein in eine Thermostatenwanne eingegossen, die von Wasser der entsprechenden Temperatur durchströmt wurde. Da dies jedoch eine genaue Einstellung speziell an der Meßseite nicht gewährleistete, wurde auch die Zimmertemperatur genau eingestellt ($\pm$ 0,1°).

Die Küvette wird nun gegen die Standardküvette gemessen. Beide hatten eine Schichtdicke von 6mm. Wie Durchsichtsmessungen ergaben, bedeutet dies optisch eine unendliche Schichtdicke, sodaß diese Bedingung zur Anwendung des Kubelka-Munk'schen Gesetzes erfüllt war. Nachdem die Küvetten optisch über das ganze Spektrum (14-40 KK) verglichen worden waren, wurde die Jodampulle zerschlagen. Schon in der gleichen Sekunde bemerkte man das Aufziehen hell rotvioletter Farbe, zuerst am Adsorbens an der Ansatzstelle, dann bald auf den ganzen Küvetteninhalt übergreifend. Auch nach vollständiger Sättigung war noch Jod im Überschuß vorhanden.

e.) Messung der Adsorptionsisothermen. Die Küvetten wurden nun auf eine bestimmte Temperatur gebracht (19, 24 und 31°), und das Temperierrohr mittels Wasserthermostaten auf verschiedenen Temperaturen ($\pm$0,01°) gehalten, die immer niedriger waren, als die Küvettentemperatur. So wurde der Joddampfdruck des ganzen Systems eindeutig festgelegt. Das diffuse Reflexionsvermögen erreichte nach etwa 45 Minuten einen konstanten Wert. Es zeigte

sich, daß die Adsorption reproduzierbar und reversibel war, daß man also dasselbe Spektrum erhält, gleichgültig, ob man einen bestimmten Zustand durch Adsorption oder durch Desorption herstellte. Das heißt auch, daß keine Hysteresis vorliegt, wie sie meist an Kieselgel infolge Kapillarkondensation beobachtet wird. Die Joddampfdrucke entnahmen wir der Rankine-Dupré'schen Formel, welche für Jod die Form

$$\log_{10} p_{atm} = -3512{,}8/T - 2{,}013 \log T + 13{,}37400$$

besitzt (34).

f.) Stufenweise Desorption und T-Abhängigkeit bei konstanter Konzentration. Nachdem die drei Adsorptionsisothermen aufgenommen worden waren, wurde nach Einstellung der Jodtemperatur auf einen relativ hohen Wert,(der jedoch niedriger war als die Aerosiltemperatur,) bei Z das überschüssige Jod abgeschmolzen. Nun wurde das Spektrum bei 19, 24 und 31° gemessen. Man erhält also eine Temperaturabhängigkeit bei konstanter Konzentration. Dann wurde das Röhrchen a auf eine etwas niedrigere Temperatur gebracht, worauf dort Jod bis zur Gleichgewichtseinstellung hineinkondensierte, und abgeschmolzen. Nach Messung der Temperaturabhängigkeit wurde mit allen weiteren Röhrchen in gleicher Weise verfahren. Die Desorption der letzten Menge mit flüssigem Stickstoff mußte durch Eintauchen der Küvette in heißes Wasser beschleunigt werden.

Die desorbierten Jodmengen in den Röhrchen wurden mit n/100 Thiosulfatlösung titriert. Wie man aus Fig.2 sieht, besitzt die Küvette zusammen mit allen Rohransätzen ein Volumen, welches entsprechend dem Joddampfdruck eine Jodmenge enthält, die als Korrekturgröße berücksichtigt werden mußte. Das vom Gas eingenommene Volumen wurde durch Auswägen der Küvette mit Wasser bestimmt.

g.) $BaSO_4$ als Träger. Eine $BaCl_2$-Lösung wurde in eine stark gerührte, äquimolare Schwefelsäurelösung (1:20) von -5°C eingetropft, die entstandene Milch kalt zentrifugiert, das Sediment 4 mal mit kaltem Wasser gewaschen, bei 40° getrocknet, in einer Reibschale zerrieben und bei 600° getrocknet. Dann wurde das Pulver, wie beim Aerosil beschrieben, in die Quarzküvette gebracht und bei 320° 20 Stunden im Hochvakuum ausgeheizt, abgeschmolzen und ebenso eine zweite Küvette präpariert. Weiter wurde wie beim Aerosil verfahren. Wegen der dichten Packung des Pulvers war die

Gleichgewichtseinstellung der Jodadsorption sehr langsam (24 - 48 Stunden) und wir begnügten uns daher mit der Aufnahme nur einer Isotherme (21°). Die Spektren sind in Abb.2 dargestellt.

Dasselbe $BaSO_4$-Präparat wurde zu Vergleichszwecken, nachdem es mehrere Tage offen stehengelassen worden war, mit einigen Körnchen Jod in der Kugelmühle vermahlen und gegen gleichbehandeltes leeres Pulver gemessen (Abb. 1b).

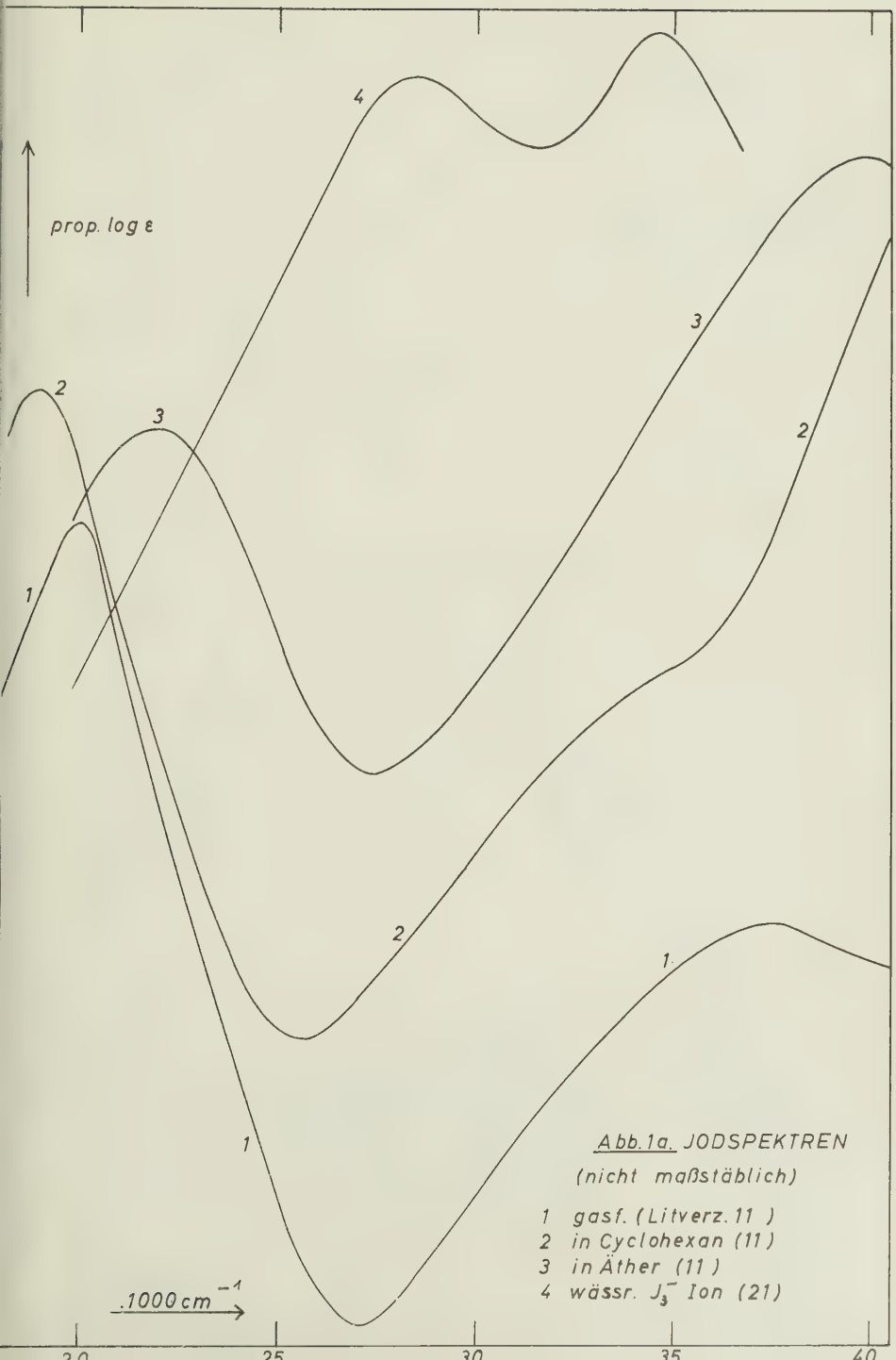
h.) KCl als Träger. KCl-Pulver p.a. wurde bei 400° getrocknet und 22 Stunden in der Kugelmühle gemahlen. Der übrige Vorgang war der gleiche wie beim Aerosil. Ausheizbedingungen: 14^h bei 320° im Hochvakuum. Die Spektren bei den verschiedenen Joddampfdrucken sind in Abb.3 wiedergegeben. Das System zeigte nur geringe Lichtabsorption, wahrscheinlich wegen geringer Adsorption infolge zu kleiner spezifischer Oberfläche, und es schien uns daher für quantitative Untersuchungen nicht sehr gut geeignet zu sein.

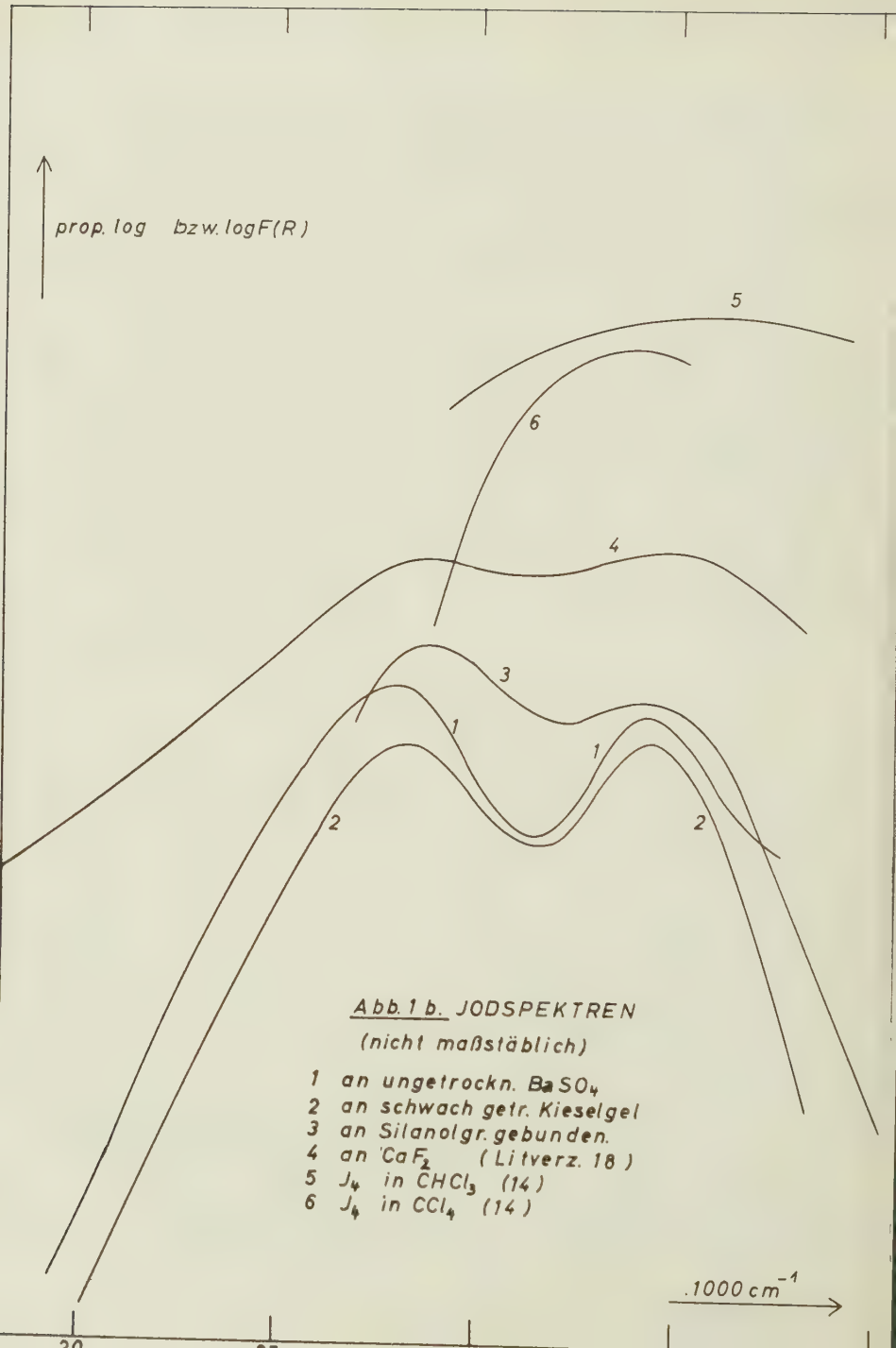
i.) Kieselgel als Träger. Feingepulvertes Kieselgel wurde bei 110° in der Luft getrocknet und mit einigen Körnchen Jod in der Kugelmühle 5^h vermahlen (Abb.1b).

2. Meßergebnisse.

Der optische Vergleich der beiden Küvetten zeigte, daß in der Extinktion nur geringe Unterschiede auftraten (sog. Trogfehler).

Nach völliger Desorption sollte das Reflexionsvermögen des Aerosils mit dem v o r der Adsorption gleich sein. Dies stimmte nur im sichtbaren Bereich, im UV zeigte die Meßküvette auch nach der Desorption eine geringe, aber schon außerhalb der Fehlergrenze liegende Extinktion. Dieser Effekt ist auf eine irreversible Veränderung der Oberfläche, wahrscheinlich auf Grund einer chemischen Reaktion des Jods mit der Oberfläche, zurückzuführen. In unserem Fall besteht aber die Möglichkeit, diesen leichten Untergrund im UV rechnerisch zu eliminieren. Man bezieht also das Reflexionsvermögen nicht auf das der Standardküvette, sondern auf das der Trägerküvette nach der Desorption. R aus Gleichung IV und V ist also nicht mehr ϕ/ϕ_o , sondern ϕ/ϕ_D . (ϕ ist das Reflexionsvermögen des Trägers mit Jod, ϕ_o das des Standards und ϕ_D das der Trägerküvette nach der Desorption. Die eigentlich abgelesene Meßgröße ist


prop. log ε
4
3
2
1
2
3
2
1
1
2
1
Abb. 1a. JODSPEKTREN
(nicht maßstäblich)
1 gasf. (Litverz. 11)
2 in Cyclohexan (11)
3 in Äther (11)
4 wässr. J_3^- Ion (21)
.1000 cm^{-1}
20
25
30
35
40


prop. log bzw. logF(R)
5
6
4
3
1
1
2
2
Abb. 1 b. JODSPEKTREN
(nicht maßstäblich)
1 an ungetrockn. $BaSO_4$
2 an schwach getr. Kieselgel
3 an Silanolgr. gebunden.
4 an CaF_2 (Litverz. 18)
5 J_4 in $CHCl_3$ (14)
6 J_4 in CCl_4 (14)
.1000 cm^{-1}

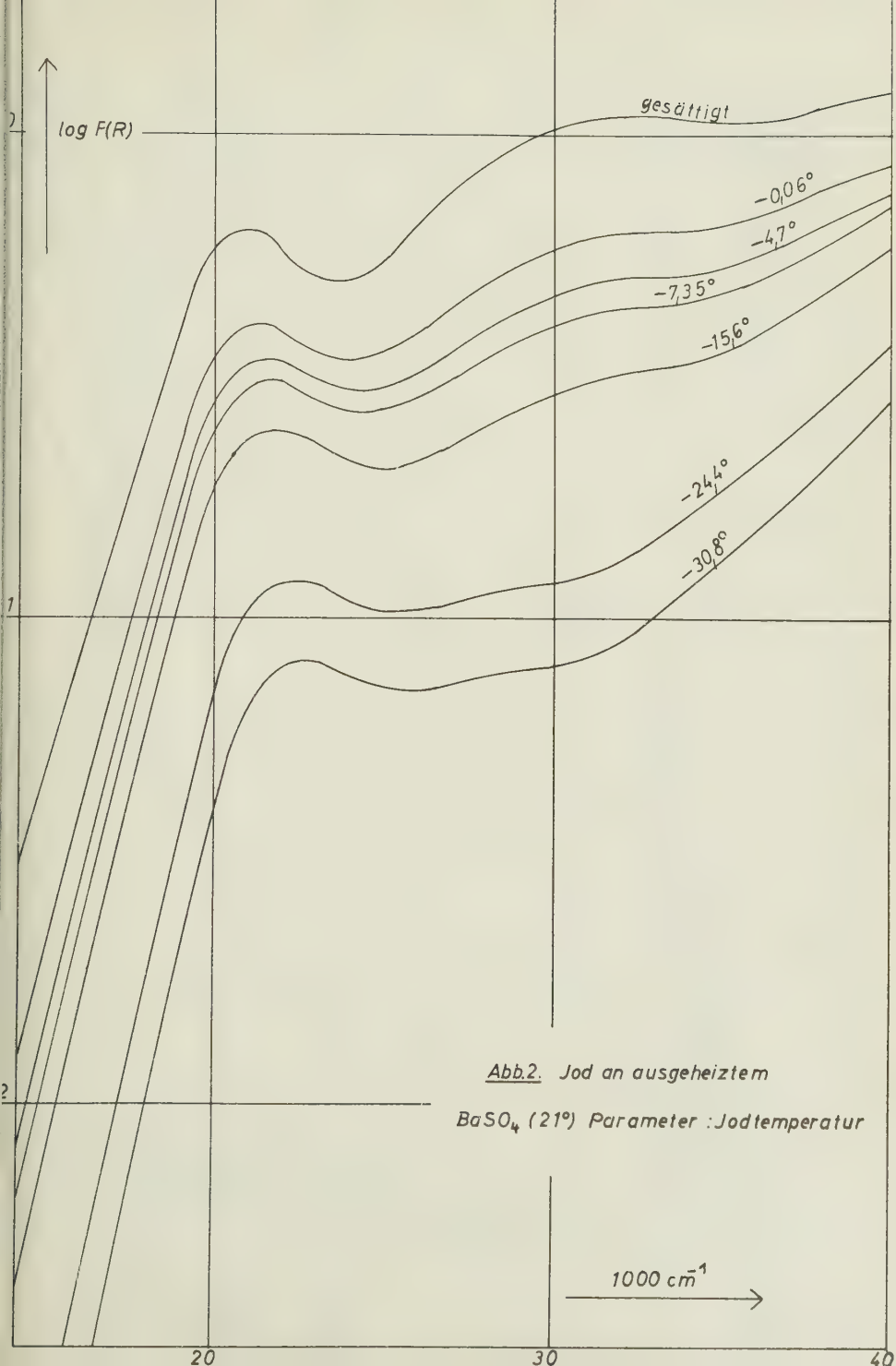


Abb.2. Jod an ausgeheiztem $BaSO_4$ (21°) Parameter: Jodtemperatur

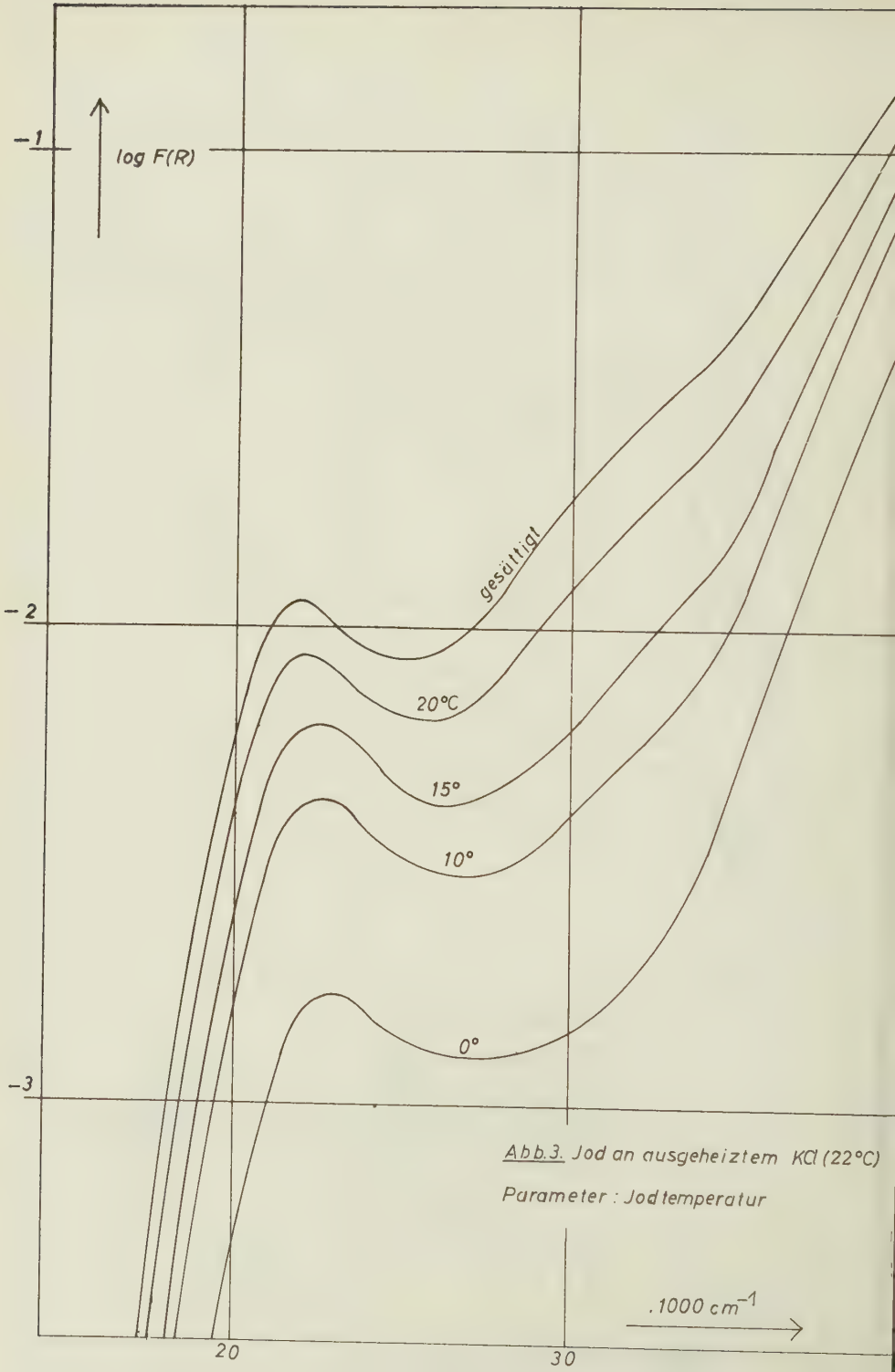


Abb.3. Jod an ausgeheiztem KCl (22°C)

Parameter : Jodtemperatur

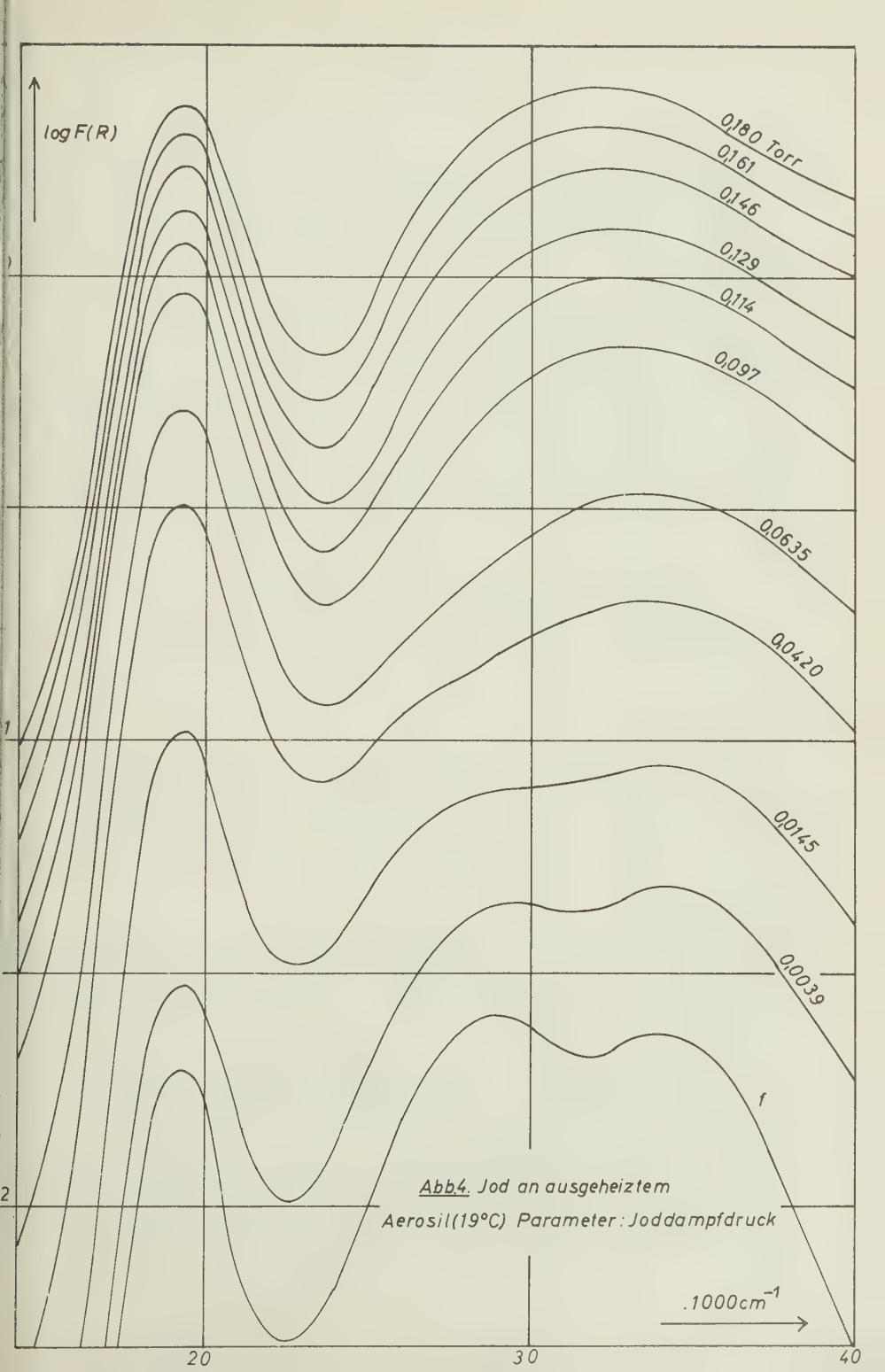


Abb.4. Jod an ausgeheiztem Aerosil(19°C) Parameter: Joddampfdruck

die Extinktion E_M. Die Extinktion des Trägers nach der Desorption sei $E_D = \log \phi_0/\phi$, die wahre (gesuchte) sei $E_g = \log \phi_0/\phi$. Wie man sieht, ist also $E_g = E_M - E_D$. Die Reflexion des Standards ist also herausgefallen, wenngleich sie für den Meßvorgang natürlich notwendig war.

a.) Adsorptionsisothermen. Zur Aufnahme der Isothermen wurden nicht nur die F(R)-Werte bei 19,3KK bestimmt, sondern immer die ganzen Spektren. In Abb.4 ist die Meßreihe für Jod an Aerosil bei 19°C wiedergegeben. Um den Eindruck der Konzentrationsabhängigkeit nicht zu verwischen, wurden die Spektren bei 24 und 31° nicht eingezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit der Spektren geht jedoch auch aus Abb.6 hervor, den Verleuf der Bandenhöhe kann man den Adsorptionsisothermen Abb.5 und der Tabelle 1 entnehmen.

TABELLE 1. Isothermen der 19,3KK-Bande.

19° Isotherme.

p	0,0039	0,0145	0,0420	0,0635	0,0968	0,113	0,129	0,146
F(R)	0,03	0,10	0,32	0,52	0,92	1,18	1,40	1,73
p	0,161	0,179						
F(R)	2,02	2,33						

24° Isotherme.

p	0,0032	0,0058	0,0045	0,0099	0,0449	0,0673	0,0698	0,0962
F(R)	0,01	0,02	0,02	0,04	0,22	0,34	0,37	0,54
p	0,134	0,157	0,166	0,186	0,192	0,201	0,201	0,218
F(R)	0,81	1,02	1,10	1,36	1,44	1,57	1,56	1,88
p	0,231	0,235	0,243	0,262	0,273	0,273		
F(R)	2,02	2,12	2,21	2,44	2,56	2,58		

31° Isotherme.

p	0,0061	0,010	0,021	0,042	0,045	0,067	0,096	0,120,	0,156	0,2C
F(R)	0,019	0,03	0,05	0,11	0,13	0,20	0,30	0,34	0,50	0,7C
p	0,256	0,260	0,309	0,344	0,373	0,391	0,419	0,462	0,486	
F(R)	1,08	1,11	1,52	1,75	1,99	2,18	2,48	2,72	2,84	

b.) Die Meßergebnisse der stufenweisen Desorption sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Spektren der einzelnen Stufen und ihre Temperaturabhängigkeit zeigt Abb.6.

Jede Stufe (außer a) besteht aus Messungen bei drei Temperaturen: die obere Zeile gilt für 19°, die mittlere für 24° und die untere für 31°C. Spalte 0: Röhrchenbezeichnung und Kennzeichen der

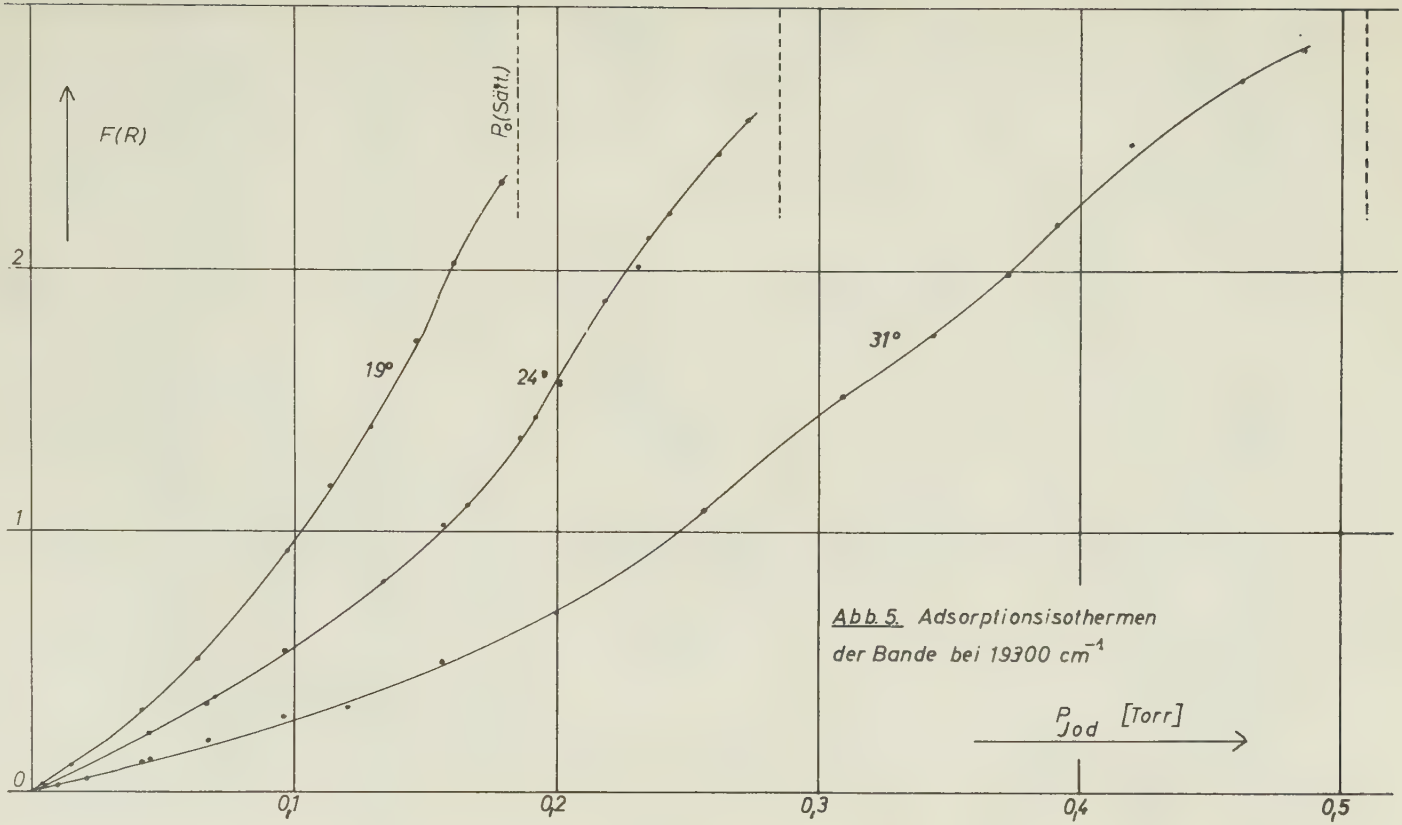


Abb. 5. Adsorptionsisothermen der Bande bei 19300 cm^{-1}

optischen Méssung, Spalte 3: Korrektur wegen der Gasphase; Sp.4: die tatsächlich adsorbierte Konzentration, ausgedrückt in Mol Jod/Mol Aerosil. Die Spalten 5 und 8 geben die Bandenhöhe bei 19,3 und 32 KK wieder. Die F(R)-Werte bei den anderen Wellenzahlen sind in Tabelle 8 zu sehen.

TABELLE 2. Stufenweise Desorption.

	mgJod	Gesm. mg	Korr.	$c.10^4$	F(R) 19,3KK	$c_a.10^4$	$c_{geb}.10^4$	F(R) 32KK
a	1,228	7,533	0,100	70,19	2,58	64,5	5,7	2,78
			0,059	58,98	2,13	53,3	5,7	2,23
b	1,464	6,305	0,083	58,75	2,12	53,1	5,7	2,14
			0,136	58,25	2,09	52,2	6,0	2,06
			0,048	45,26	1,58	39,6	5,7	1,45
c	1,245	4,841	0,069	45,06	1,56	38,9	5,9	1,39
			0,107	44,70	1,53	38,4	6,3	1,32
			0,037	33,61	1,12	28,0	5,6	0,88
d	2,206	3,596	0,055	33,44	1,10	27,5	6,0	0,83
			0,085	33,15	1,08	27,1	6,1	0,78
			0,015	12,98	0,35	8,7	4,3	0,18
e	1,182	1,390	0,022	12,92	0,34	8,5	4,1	0,17
			0,034	12,80	0,34	9,3	3,5	0,16
			0,001	1,96	0,020	0,50	1,46	0,021
f	0,208	0,208	0,002	1,95	0,019	0,48	1,47	0,019
			0,002	1,95	0,019	0,48	1,47	0,019

Aus dem Wert der spezifischen Oberfläche von 376 m^2/g und dem Molgewicht von Aerosil von 60,06 ergibt sich, daß bei der höchsten gemessenen Konzentration ($c = 70,19.10^{-4}$) für ein Jodmolekül ein Platz von 534 $Å^2$ zur Verfügung steht, wobei die Assoziation nicht berücksichtigt ist. Die tatsächliche Flächenbedeckung F eines Moleküls kann man nach der für die BET-Auswertung gebräuchlichen Formel (35) berechnen:

$$F = 4.0,866.(M/4.\sqrt{2}\ .A.D_s)^{2/3} \quad .$$

(M = Molgewicht, D_s = Dichte des Adsorbats im festen Zustand, A = Loschmidt'sche Zahl). Es ergibt sich daraus $F = 21\ Å^2$. Die Bedingung, daß der Streukoeffizient durch adsorbiertes Jod nicht wesentlich beeinflußt wird, ist also hier sehr gut erfüllt.

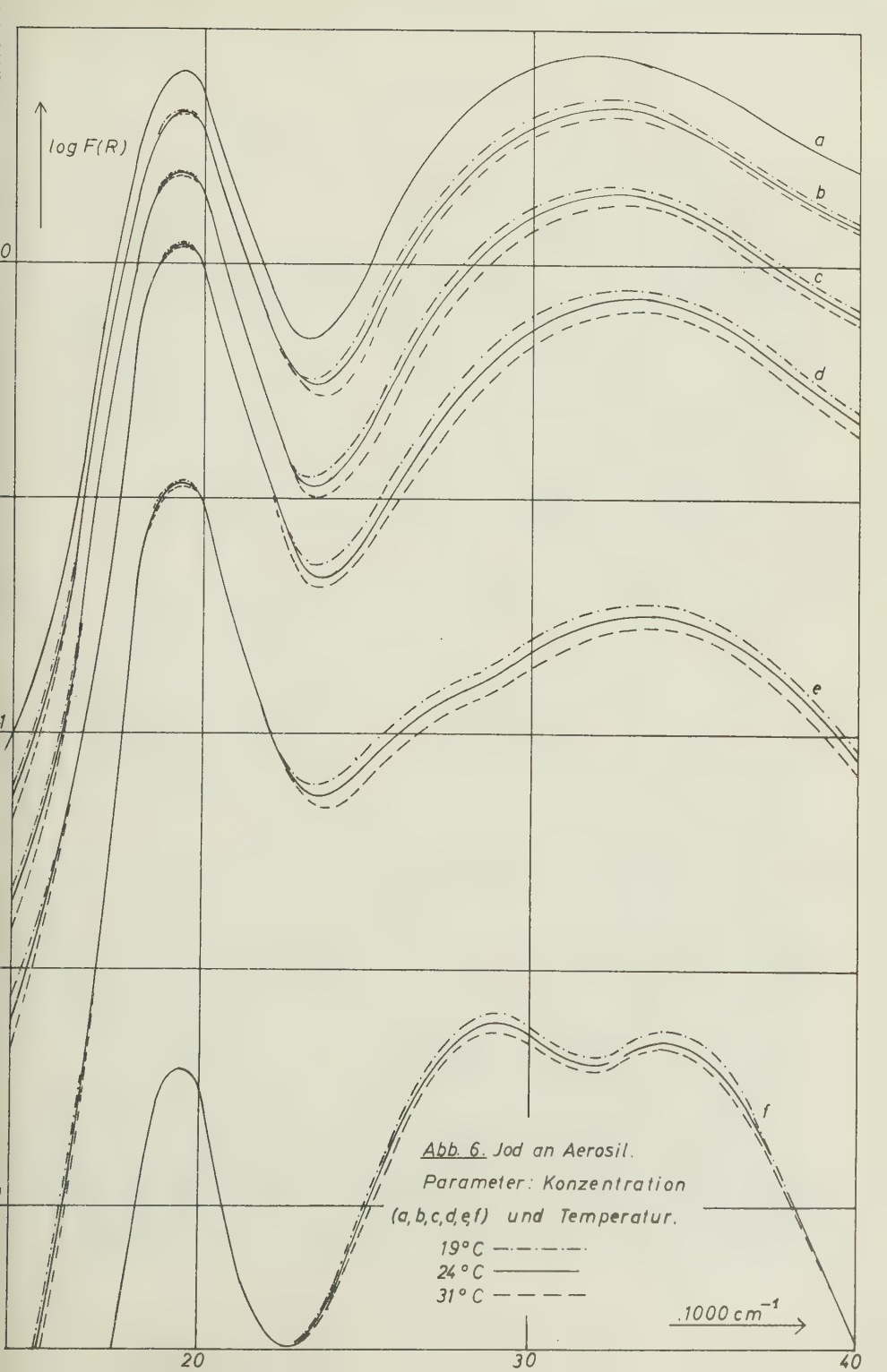


Abb. 6. Jod an Aerosil.
Parameter: Konzentration
(a, b, c, d, e, f) und Temperatur.

3. Diskussion der erhaltenen Spektren.

a.) Jod an ausgeheiztem $BaSO_4$. (Abb.2). Das langwellige Maximum ist gegenüber dem des gasförmigen Jods (19,3 KK) etwas nach blau verschoben. Es verschiebt sich außerdem mit steigender Konzentration von 22,5 auf 21 KK. Dies entspricht auch den Lagen in LMM, in denen neben der sichtbaren eine charge transfer Bande auftritt (s.Abschnitt I,1,a) (vgl.z.B. 36,37 und 5). Das $BaSO_4$ Präparat weist also offensichtlich eine energetisch inhomogene Oberfläche auf, Stellen größerer Energie gehen kontinuierlich über in Stellen geringerer Energie. Es liegt also hier ein Fall vor, wo auch bei kleinsten Konzentrationen eine Erfüllung des Kubelka-Munk'schen Gesetzes nicht erwartet werden kann.

Als Ordinatenmaßstab ist log F(R) aufgetragen. Die Kurven sollten also bei einheitlicher Bindungsart des Jods in vertikaler Richtung parallelverschoben sein. Dies ist jedoch, auch abgesehen von der oben erwähnten Verschiebung der sichtbaren Bande, nicht der Fall. Die UV Absorption nimmt mit steigender Konzentration stärker zu als die sichtbare. Dies dürfte ebenso wie in Lösung und bei der Adsorption an Aerosil (s.u.) auf der Dimerisierung der Jodmoleküle bei zunehmender Konzentration beruhen. Hier tritt jedoch nicht wie beim Aerosil mit abnehmender Konzentration eine Doppelbande im UV heraus, welche dort einer spezifischen Wechselwirkung mit OH-Gruppen zugeschrieben wird.

b.) Jod an nicht ausgeheiztem $BaSO_4$. (Abb.1b). Der Vergleich mit dem ausgeheizten $BaSO_4$ zeigt, daß es sich hier um ein ganz anderes Spektrum handelt. Auffallend ist, daß im Sichtbaren überhaupt kein Maximum liegt. Das Spektrum gleicht stark dem des wässrigen J_3^- -Ions(Abb.1a). Jod in Wasser bildet drei Maxima (21) (nämlich bei 21,8; 29 und 34,5 KK) Diese können erklärt werden (16 durch das Disproportionierungs- bzw. Hydrolysegleichgewicht (38)

$$J_2 + H_2O = JOH + HJ \ ,$$

welches in Wasser stark auf der linken Seite liegt. Die beiden UV-Maxima kommen dabei hauptsächlich durch das J_3^- Ion zustande, welches sich sofort aus J_2 und J^- bildet. Das sichtbare Maximum entspricht dem Jod-Wasser-Komplex, es ist gegenüber dem des gasförmigen Jods etwas nach blau verschoben. Es wäre nun denkbar,

daß an feuchten Pulveroberflächen das Gleichgewicht stark nach rechts verschoben ist, womit das Fehlen der sichtbaren Bande erklärt wäre.

c.) Ganz ähnlich ist auch das von uns gemessene Spektrum des Jods an schwach getrocknetem Kieselgel (Abb.1b). An schwach getrockneten Kieselgel oberflächen sitzen übrigens keineswegs mehr als ein bis zwei Schichten Wasser(39).

d.) Jod an KCl. (Abb.3) Hier sieht man ganz ähnliche Effekte wie beim ausgeheizten $BaSO_4$, nur ist die sichtbare Bande noch etwas stärker nach blau verschoben (23-22 KK). Interessante Fragen scheint der Vergleich dieses Spektrums mit dem an CaF_2 (Abb.1b) aufzuwerfen: falls die beiden langwelligen Maxima dem gleichen Elektronenübergang zukommen, hieße das nach der Mulliken'schen Deutung (5), daß das Jod an das Fluorid enger gebunden ist als an das Chlorid. Andrerseits sollte aber das Chlorid der bessere Donor sein. Daß auch das Kation eine Rolle spielt, sieht man am Vergleich der Jodspektren an CaF_2 und BaF_2 (18). Es wäre daher interessant, die Verschiebung der sichtbaren Bande bei den Erdalkali- und Alkalihalogeniden systematisch zu untersuchen.

e.) Jod an Aerosil. (Abb.4). Das sichtbare Maximum (19,3 KK) ist gegenüber dem des gasförmigen Jods ähnlich wie in inerten LMM nicht verschoben. Da die Lage des sichtbaren Maximums von der Intensität der Wechselwirkung stark abhängt (5), kann man schliessen,daß das hier absorbierende Jod nur locker gebunden ist. Die Lage dieses Maximums bleibt auch im gesamten Konzentrationsbereich gleich. Auch hier liegt keine einheitliche "typische Farbkurve" vor. Mit zunehmender Konzentration steigt die UV-Bande (etwa ab Kurve 2) rascher an als die sichtbare. Dies kann im folgenden in völliger Analogie zu inerten LMM auf die Dimerisierung der Jodmoleküle zurückgeführt werden. Infolge der Jod-Jod-Wechselwirkung tritt eine neue Bande auf, welche die monomeren Jodmoleküle nicht zeigen. Im Bereich der J_4-Bande findet man also hier wie an den ausgeheizten $BaSO_4$-und KCl-Oberflächen schon bei kleinsten Konzentrationen Abweichungen von der Linearität nach Gleichung V. Daß diese "Selbstkomplexbildung"auch bei anderen Molekülen als Jod zu erwarten ist, geht aus Mullikens Artikel über Chargetransferkomplexe hervor (1, erste Lit.stelle,Abschnitt VIII). Bei niedrigen Konzentrationen tritt im UV ein charakteristisches Spektrum hervor,

welches in Lösung nicht gefunden worden ist. Es erinnert an den beim nichtgetrockneten $BaSO_4$ besprochenen Typ. Die Maxima liegen an der gleichen Stelle.

Die Temperaturabhängigkeit der Spektren (Abb.6) zeigt, daß das sichtbare Maximum fast temperaturunabhängig ist. Die kleine Abhängigkeit konnte quantitativ auf die Beteiligung des in der Gasphase befindlichen Jods zurückgeführt werden. Die UV-Bande ist dagegen relativ stark temperaturabhängig, was mit der Annahme der Assoziation in Einklang steht.

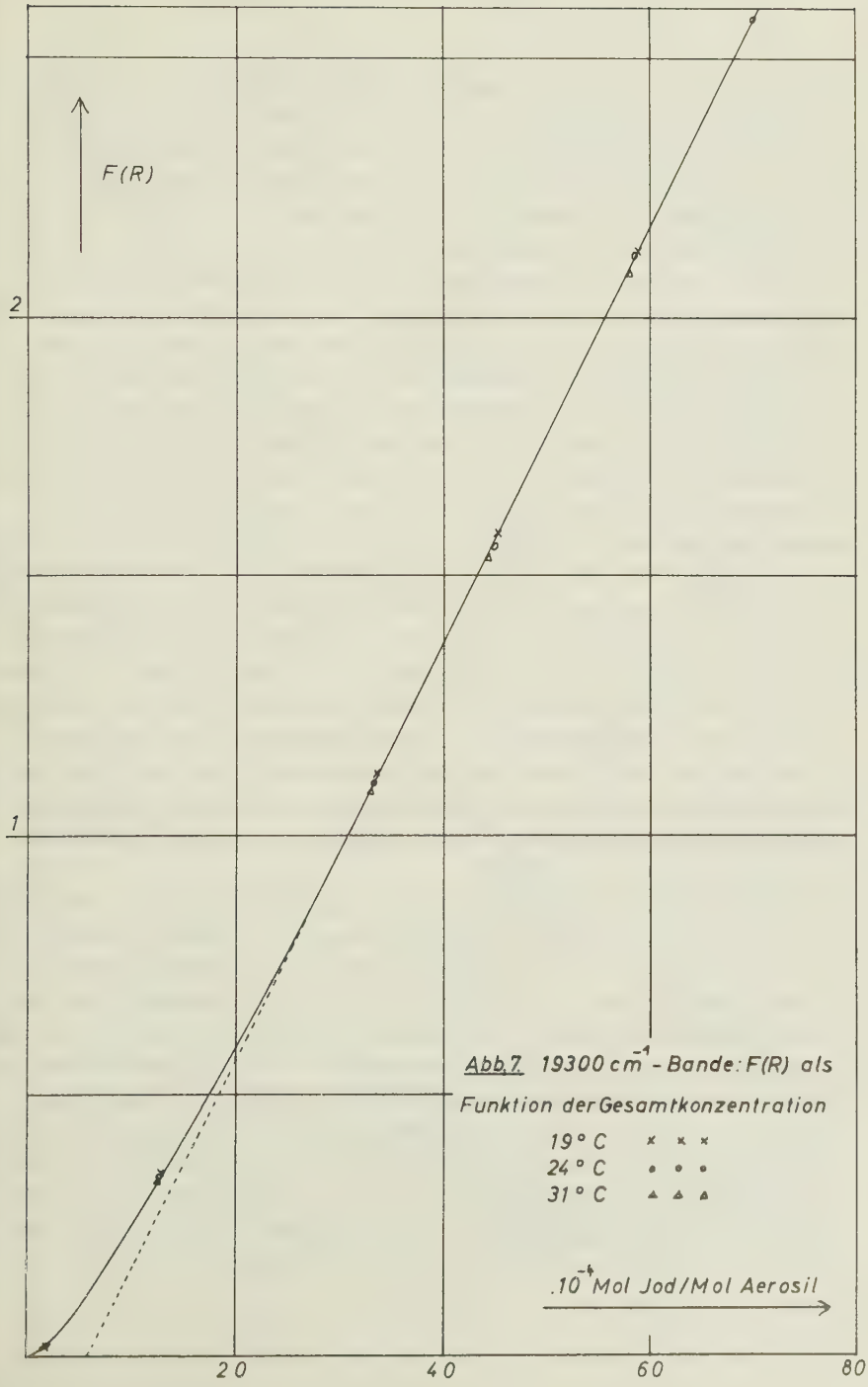
4. Jodometrie und quantitative Auswertung der Spektren des Jods an Aerosil.

A. Fest gebundenes Jod.

In inerten LMM gehorcht die sichtbare Bande dem Lambert-Beer'schen Gesetz. In Analogie hierzu sollte dieselbe Jodbande in adsorbierter Phase dem Kubelka-Munk'schen Gesetz gehorchen (Gleichung V). Abb.7 zeigt F(R) bei 19,3 KK als Funktion von der Konzentration. Wie man sieht, ist die Proportionalität bei höheren Belegungsdichten genau erfüllt.(a = 400). a ist auch von der Temperatur unabhängig. Bei niederen Konzentrationen zeigt das Jod jedoch eine geringere Extinktion. Dies kann zwei Ursachen haben:

1.) die energetische Verteilung der Adsorptionsplätze weist einen kontinuierlichen Übergang von Stellen starker Adsorption in Stellen schwacher Adsorption auf (z.B. nach einer e-Funktion). Dies müßte sich in einem kontinuierlichen Wandern der sichtbaren Bande von kürzeren nach längeren Wellen mit steigender Konzentration äußern. Wie man aus Abb.4 sieht, ist dies jedoch nicht der Fall. Die Wellenlänge des Maximums ist bei kleinsten Konzentrationen die gleiche wie bei den größten.

2.) Zu Beginn der Adsorption wird ein Teil des Jods an einer b e s c h r ä n k t e n Anzahl aktiver Stellen in einer Form adsorbiert, in der es dem Typ angehört, der beim nichtgetrockneten $BaSO_4$ besprochen wurde (auch Jod an schwach getrocknetem Kieselgel gehört hierher!). Dieser weist im sichtbaren Gebiet


F(R)
2
1
20
40
60
80
Abb.7 19300 cm⁻¹ - Bande: F(R) als
Funktion der Gesamtkonzentration
19° C
24° C
31° C
.10⁻⁴ Mol Jod/Mol Aerosil

keine Bande auf, da die langwellige Bande eine starke UV-Verschiebung erlitten hat.Der damit über die Gasphase im Gleichgewicht stehende andere Anteil ist bindungsmäßig und optisch identisch mit der bei hohen Belegungsdichten vorliegenden Form und ist auch bei niederen Konzentrationen praktisch allein für die Höhe der sichtbaren Bande verantwortlich.

Einen Hinweis zugunsten dieser letzten Annahme bietet der Vergleich der Adsorptionsisothermen, die sich durch Auftragen der Bandenhöhen bei 19,3 und 32 KK gegen den Joddampfdruck ergeben (Abb.8). Der anfänglich starke Anstieg der 32 KK-Isotherme entspricht dem starken Hervortreten der Doppelbande in Abb.4. (Zum Kurvenverlauf bei den höheren Konzentrationen s.u.). Die 19,3 KK-Isotherme bleibt hiervon unberührt und steigt zunächst linear vom Nullpunkt aus an. Man vergleiche dieses Verhalten mit dem von Wasser und Heptan an Kieselgel (I,3). Auch der Vergleich der Abb. 8a und 7 möge als Beweis für die Richtigkeit der zweiten Alternative angeführt werden: die Höhe der sichtbaren Bande ist bei niederen Konzentrationen eine lineare Funktion des Joddampfdruckes (Abb.8a), jedoch nicht der Konzentration (Abb.7). Denn in letzterem Fall ist nur eine begrenzte Jodmenge vorhanden, welche bevorzugt in der Form gebunden wird, die im Sichtbaren keine Absorption zeigt. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, wenn man als Stellen spezifischer Adsorption die beschränkte Anzahl von Silanolgruppen berücksichtigt, welche trotz des Ausheizens bei 640° thermisch noch nicht abgespalten sind.

Um die Menge des nicht an Silanolgebundenen Jods zu bestimmen, kann man die Bandenhöhe bei 19,3 KK verwenden unter der Annahme, daß die Absorption des fest gebundenen Jods an dieser Stelle zu vernachlässigen ist: $c_a = F(R)/a$. (c_a ist die Konzentration des locker gebundenen Jods, a ist dessen Absorptionsfaktor). Aus der Differenz zwischen Gesamtkonzentration und lockergebundenem Jod ergibt sich die Konzentration des fest gebundenen Jods. (Tab.2, Spalten 6 und 7). Die Gesamtkonzentration und der gebundene Anteil sind in Abb.9 in Abhängigkeit vom Druck dargestellt. Die Isotherme des fest gebundenen Jods ist vom Langmuir-Typ, erreicht also, da nur eine beschränkte Anzahl von Silanolgruppen vorhanden ist, einen konstanten Wert ($5{,}8.10^{-4}$ Mol Jod/Mol Aerosil). Das ist

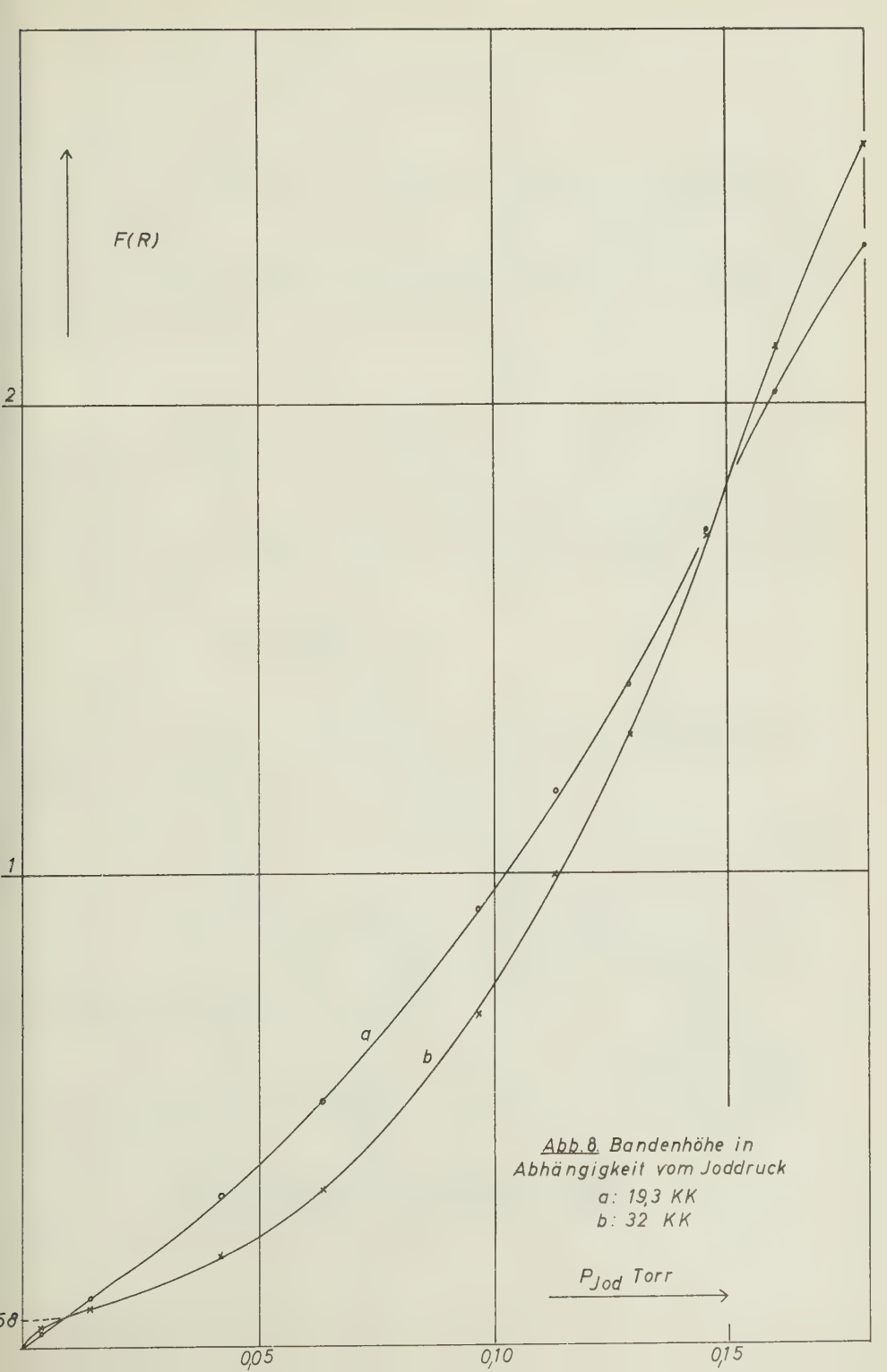


Abb. 8. Bandenhöhe in Abhängigkeit vom Joddruck
a: 19,3 KK
b: 32 KK

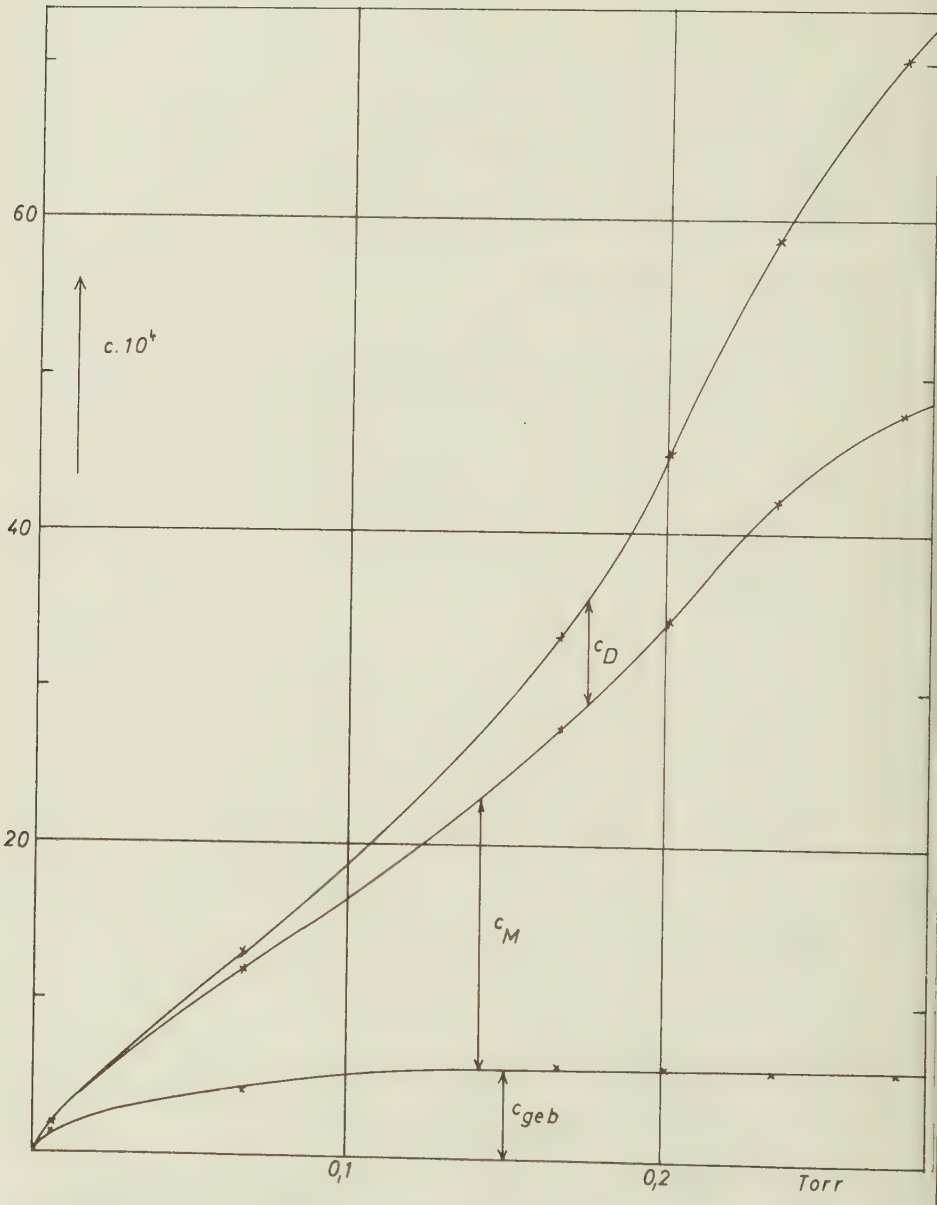


Abb. 9. Gesamtjod, monomeres, dimeres und gebundenes Jod in Abhängigkeit vom Dampfdruck

gleichzeitig die Konzentration der Silanolgruppen. Auf einem Quadratmeter befinden sich demnach 0,026 Mikromol Silanolgruppen. Nichtausgeheiztes Aerosil hat demgegenüber 5,2 Mikromol/m^2 (39), bestimmt mittels Thionylchlorid. 12 stündiges Ausheizen bei 180° im Hochvakuum bewirkte dort einen Rückgang der Silanolgruppen um 10% . Andrerseits ist bekannt (40), daß bei 800-1000° alle oberflächenständigen OH-Gruppen abgespalten werden.

B. Berechnung der Gleichgewichtskonstante.

a.) Das de Maine'sche Verfahren. Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante und zur Auftrennung der gemessenen Spektren in die Banden von fest gebundenem, sowie monomerem und dimerem Jod verwandten wir das Näherungsverfahren von de Maine (41,42).

Der Reaktion $2J_2 = J_4$ entspricht demnach folgende Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{(1/2).c_D}{(c_a - c_D)^2} \qquad \text{VI}$$

c_a ist die Gesamtkonzentration von Jod in monomerer und dimerer Form, c_D ist die Konzentration des Jods in dimerer Form (die Dimerenkonzentration wäre demnach $c_D/2$); $c_a - c_D = c_M$ ist die Monomerenkonzentration. Daraus folgt

$$c_D = \{4K.c_a + 1 - (8\,K.c_a + 1)^{1/2}\} / 4\,K \qquad \text{VII}$$

Es gilt $E_{beob} = \varepsilon_M.c_M + \varepsilon_D.c_D$, wobei ε_M und ε_D die Extinktionen des Jods als Monomeres bzw. Dimeres sind.

(Man verwendet zweckmäßigerweise zur Berechnung die Extinktionen am Ort des Maximums der J_4-Bande.)

Daraus ergibt sich mit VI

$$\frac{E_{beob}}{c_M} = 2\,K.\varepsilon_D.c_M + \varepsilon_M \quad . \qquad \text{VIII}$$

Die Extinktion des Dimeren allein ist

$$E_D = \varepsilon_D.2K(c_a - c_D)^2$$

Indem man auf beiden Seiten die reziproken Werte bildet und mit c_a^2 multipliziert, erhält man

$$\frac{c_a^2}{E_D} = \frac{c_a^2}{2\varepsilon_D \cdot K(c_a - c_D)^2}$$

Der Zähler rechts wird nun erweitert mit $-2c_a c_D + c_D^2 + 2c_a c_D - c_D^2$, wodurch man die Form erhält (mit VI)

$$\frac{c_a^2}{E_D} = \frac{1}{2K \cdot \varepsilon_D} + \frac{2c_a - c_D}{\varepsilon_D} \qquad \text{IX}$$

c_a^2 / E_D gegen $2c_a - c_D$ aufgetragen ergibt eine Gerade, aus deren Neigung und Ordinatenabschnitt man K und ε_D erhält.

E_D und $2c_a - c_D$ sind allerdings zunächst nicht bekannt. Man kann jedoch in erster Näherung annehmen, daß bei der Wellenlänge des Maximums der J_4-Bande die Extinktion des monomeren Jods zu vernachlässigen ist, kann also statt E_D zunächst E_{beob} setzen. Ferner kann man zunächst c_D gegenüber $2c_a$ vernachlässigen. Man erhält also aus Gleichung IX die ersten Werte für ε_D und K. Nach Gleichung VIII erhält man aus K die Dimerenkonzentration und damit auch die Monomerenkonzentration (da die Gesamtkonzentration bekannt ist). c_M kann man nun in Gleichung VIII einsetzen: Auftragen von E_{beob} / c_M ergibt eine Gerade, die graphisch gelöst wird und ε_M liefert. $\varepsilon_M \cdot c_M$ kann nun von E_{beob} abgezogen werden, sodaß E_D in Gleichung IX schon besser angenähert ist. Auch bedeutet $2c_a - c_D$ jetzt eine Verfeinerung gegenüber $2c_a$.

Man setzt diese Näherungen nun fort, bis sich K, ε_M und ε_D nicht mehr ändern.

Mit dem nun bekannten K-Wert werden nach Gleichung VIII auch die beiden Extinktionskoeffizienten bei den übrigen Wellenzahlen aus den beobachteten Extinktionen berechnet. Man erhält so die molaren Spektren des monomeren und dimeren Jods im Bereich von 28 bis 40 KK.

Dieses Näherungsverfahren gilt für Durchsichtsmessungen und kann völlig analog für Messungen des diffusen Reflexionsvermögens übernommen werden. Statt E ist hier F(R) einzusetzen und a statt ε (vgl. Gleichung V).

Das an die Silanolgruppen gebundene Jod ist sehr stark ge-

bunden und ist für die Bildung des lockeren J_4-Komplexes außer Betracht zu lassen. Diese beiden Reaktionen sind praktisch nicht gekoppelt.

Zur Berechnung der Gleichgewichtskonstante ist also nicht die Gesamtkonzentration, sondern nur die Konzentration des locker gebundenen Jods (c_a) zu verwenden. Ebenso ist die beobachtete Höhe der UV-Bande zu vermindern um $a_{geb} \cdot c_{geb}$.

Zur ersten Abschätzung von a_{geb} kann man Abb.8b verwenden. Die beobachtete Bandenhöhe F(R) beruht auf einer Überlagerung von $a_{geb} \cdot c_{geb}$ plus $a_M \cdot c_M$ plus $a_D \cdot c_D$. Mit abnehmendem Dampfdruck verschwindet das locker gebundene Jod ($c_M + c_D$) und durch Extrapolation auf p=0 erhält man einen unteren § Wert für $a_{geb} \cdot c_{geb}$ (nämlich 0,058), wobei c_{geb} der Sättigungswert $5{,}8 \cdot 10^{-4}$ ist. Für die erste Näherung wird also $a_{geb} = 0{,}058/5{,}8 \cdot 10^{-4} = 100$. Die späteren Näherungen modifizieren diesen Wert nur wenig. Den exakten Wert für a_{geb} kann man aus der Bandenhöhe der Messung f nach der Gleichung

$$a_{geb} = \frac{F(R)_{beob} - (a_M c_M + a_D c_D)}{c_{geb}} \qquad X$$

berechnen, wenn die Gleichgewichtskonstante und damit die Monomeren-und Dimerenkonzentration, sowie die beiden Absorptionsfaktoren bekannt sind. Mit jeder Näherungsstufe (s.o.) kann auch a_{geb} exakter berechnet werden. Als Korrekturgröße beeinflußt es den Fortgang der Näherung nicht wesentlich.

b.) Die einzelnen Näherungsstufen. Das Maximum der J_4-Bande liegt bei 32 KK (s.Abb.4u.6, hohe Konzentrationen). Diese Wellenzahl wurde daher zur Berechnung gewählt. Mit abnehmender Konzentration spielen die J_2-Bande und schließlich die J_2-Silanol-Banden eine immer größere Rolle (vgl. Abb.13). Es wurde die Meßreihe bei 24° verwendet. Tabelle 3 enthält in der ersten Spalte die erste Näherung der Korrekturgröße $a_{geb} \cdot c_{geb}$, in der zweiten die damit korrigierte Bandenhöhe, welche also dem locker gebundenen Jod entspricht. Die Spalten 3 und 4 enthalten die Werte

---

§ Einen unteren Wert, weil bei kleinen Drucken noch nicht alle Silanolgruppen besetzt sind, sodaß der Sättigungswert noch nicht erreicht ist.

für die Gerade der Gleichung IX. Abb.10 zeigt diese Geraden in der ersten und den folgenden Näherungen. Aus Ordinatenabschnitt und Steigung ergibt sich a_D = 1260, K = 77,0. Mittels Gleichung VII berechnet man nun c_D und damit c_M (Sp.5,6). $F(R)_{korr}/c_M$ gegen c_M aufgetragen ergibt eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt a_M = 46 ist (Abb.11). Mit diesen Werten läßt sich a_{geb} genauer berechnen:

$$a_{geb} = (0{,}0197 - 0{,}0022 - 0{,}0004)/1{,}47.10^{-4} = 116.$$

TABELLE 3. I. Näherung.

	$a_g \cdot c_g$	F_{korr}	$\frac{c_a^2 \cdot 10^6}{F_{korr}}$	$2c_a$	c_D	c_M	$\frac{F_{korr}}{c_M}$	$a_g c_g$	F_{korr}	$\frac{F_{korr}}{c_M}$
a	0,057	2,72	15,3	129,0	24,6	39,9	680	0,066	2,72	680
b	0,057	2,08	13,5	106,2	18,5	34,6	600	0,066	2,07	600
c	0,059	1,33	11,4	77,8	11,5	27,4	490	0,068	1,32	480
d	0,060	0,79	9,8	55,0	6,7	20,8	400	0,069	0,76	360
e	0,041	0,13	5,5	17,1	0,89	7,6	170	0,047	0,13	160
f	0,015				0,004	0,47		0,017		

Bevor wir zur zweiten Näherung übergehen, verwenden wir diesen neuen Korrekturwert (Sp.8) für Gleichung VII (Sp.9,10); Diese liefert jetzt a_M = 41.

II.Näherung. Mit diesen Werten kann Gleichung IX verfeinert werden. Der weitere Vorgang verläuft ganz analog, es mögen daher die Tabellen und Ergebnisse genügen.

TABELLE 4. II. Näherung.

	$a_M \cdot c_M$	$F(R)_D$	$\frac{c_a^2 \cdot 10^6}{F(R)_D}$	$2c_a - c_D \cdot 10^4$	$c_D \cdot 10^4$	$c_M \cdot 10^4$	$\frac{F_{korr}}{c_M}$
a	0,164	2,55	16,3	104,4	23,3	41,2	660
b	0,142	1,93	14,6	87,7	17,4	35,7	580
c	0,112	1,21	12,5	66,3	10,8	28,1	470
d	0,085	0,67	11,2	48,3	6,2	21,3	360
e	0,031	0,10	7,7	16,2	0,82	7,2	160
f					0,003	0,47	

Ergebnisse: a_D = 1100; K = 68,4; a_M = 46

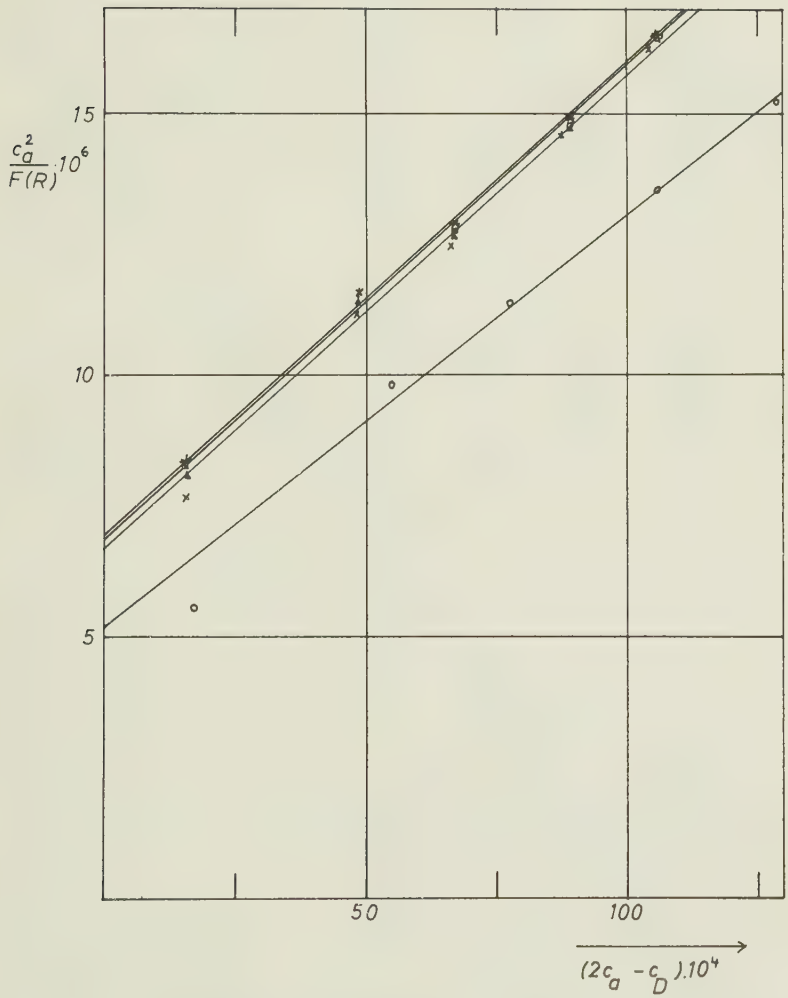


Abb.10 Näherungsstufen der Gleichung III.

1. N.
2. N.
3. N.
4. N.
5. N.

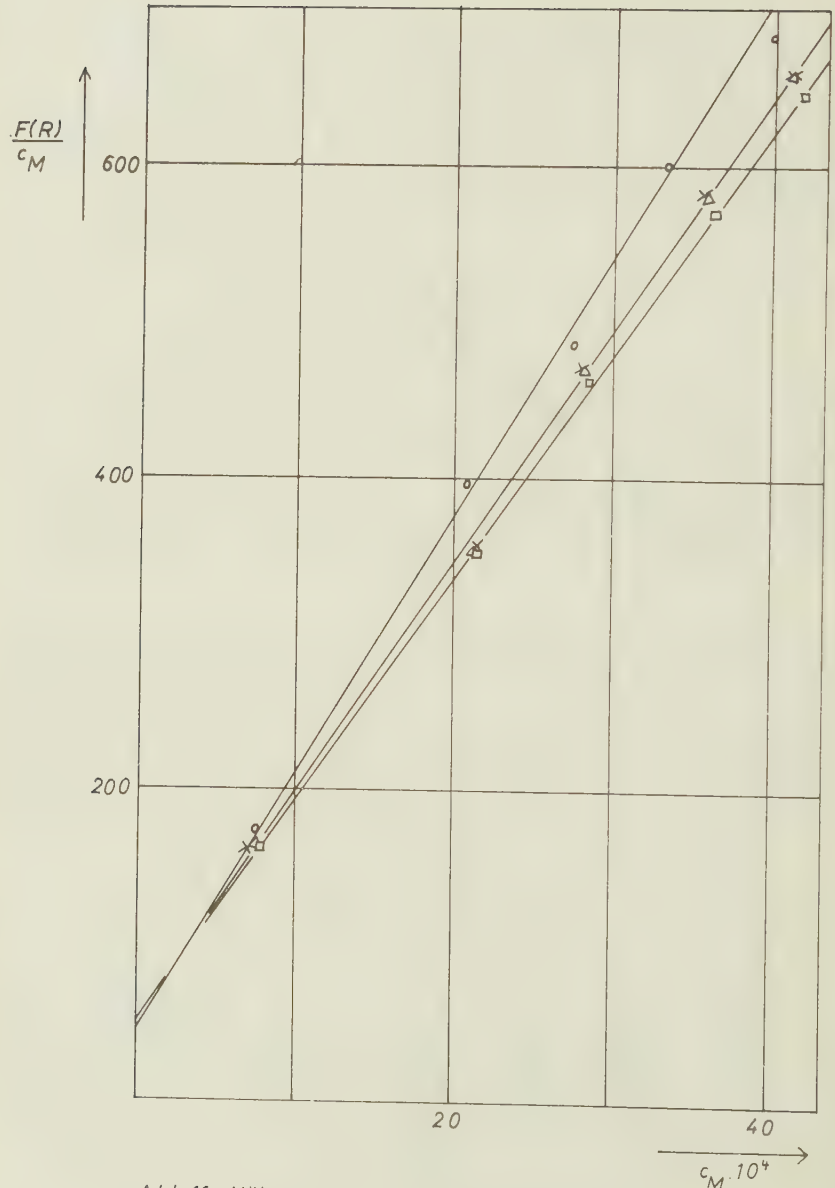


Abb. 11. Näherungsstufen der Gleichung II.

1. N. o o
2. N. × ×
3. N. △ △
4. N. □ □

TABELLE 5. III. Näherung.

	$a_M \cdot c_M$	$F(R)_D$	$\frac{c_a^2 \cdot 10^6}{F(R)_D}$	$2c_a - c_D \cdot 10^4$	$c_D \cdot 10^4$	$c_M \cdot 10^4$	$\frac{F_{korr}}{c_M}$
a	0,190	2,53	16,4	105,7	23,1	41,3	660
b	0,164	1,91	14,8	88,8	17,2	35,8	580
c	0,130	1,19	12,7	67,0	10,7	28,2	470
d	0,098	0,66	11,4	48,8	6,2	21,3	360
e	0,036	0,09	8,1	16,2	0,8	7,7	160
f	0,002				0,003	0,47	

Ergebnisse: a_D = 1100; K = 67,7; a_M = 50; a_{geb} = 117

TABELLE 6. IV. Näherung.

a	0,207	2,51	16,6	105,8	22,5	42,0	650
b	0,179	1,89	14,9	88,8	16,8	36,3	570
c	0,141	1,18	12,8	67,1	10,4	28,5	460
d	0,107	0,65	11,6	48,8	5,9	21,6	350
e	0,039	0,09	8,4	16,3	0,8	7,8	160
f					0,003	0,47	

Ergebnisse: a_D = 1100; K = 63,6; a_M = 50 .

TABELLE 7. V. Näherung.

a	0,210	2,51	16,6	106,5
b	0,182	1,89	14,9	89,4
c	0,134	1,18	12,8	67,4
d	0,108	0,65	11,6	49,0
e	0,039	0,09	8,4	16,3

Ergebnisse: identisch mit denen der IV. Näherung.

Die Anteile von monomerem und dimerem Jod sind in Abb.9 eingetragen.

c.) Die Absorptionsfaktoren bei den übrigen Wellenzahlen.

Ein Auftragen der Meßergebnisse nach Gleichung VIII für die anderen gemessenen Wellenzahlen liefert bei nun bekanntem K die Größen a_M, a_D, und a_{geb} bei diesen Wellenzahlen, also die molaren Spektren von monomerem, dimerem und gebundenem Jod. Dies sei für die Bandenhöhe bei 34 KK näher erläutert. Tabelle 8 zeigt in der ersten Spalte die Meßwerte F(R). Diese müssen wieder verringert werden um $a_{geb} \cdot c_{geb}$. Das a_{geb} wird hier berechnet, indem man in Gleichung X das zweite Glied $(a_M \cdot c_M + a_D \cdot c_D)$ für die erste Näherung vernachlässigt. $a_{geb} = 0{,}022/1{,}47.10^{-4} = 150$. Spalte 2 bringt die Absorption des gebundenen Jods, Spalte 3 die damit korrigierten Meßwerte. In Spalte 4 ist $F(R)/c_M$ aufgetragen, (c_M ist ja schon bekannt, vgl. Tab.6,Sp.6), welches nach Gleichung VIII gegen c_M

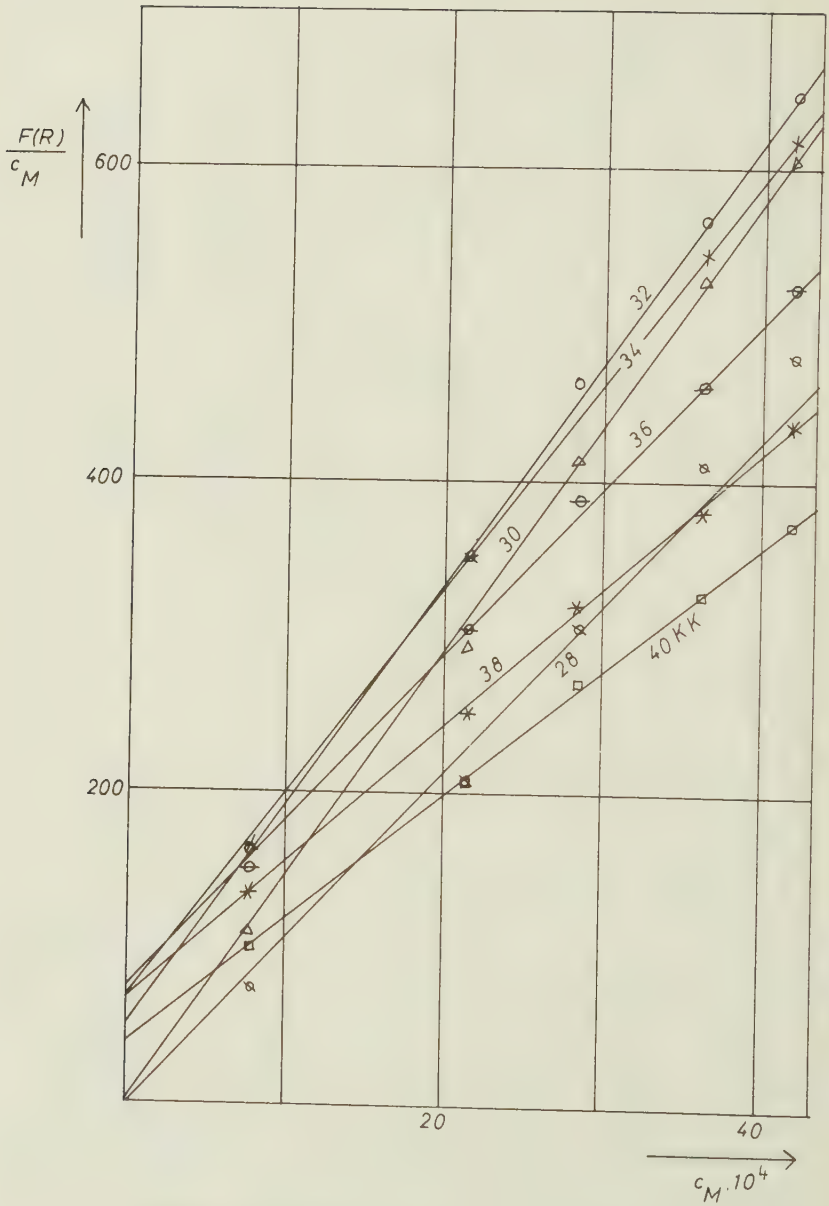


Abb.12. Gleichung II bei den verschienenen Wellenzahlen.

aufgetragen, a_M und a_D liefert. Die erste Näherung liefert so $a_D = 1040$, $a_M = 60$. Mit diesen Werten wird a_{geb} korrigiert: $a_{geb}=(0{,}022 - 0{,}0028 - 0{,}0003)/1{,}47.10^{-4} = 129$. Damit macht man

TABELLE 8. Näherung bei 34 000 cm^{-1}.

	F_{beob}	$a_g \cdot c_g$	F_{korr}	$\frac{F_{korr}}{c_M}$	$a_g \cdot c_g$	F_{korr}	$\frac{F_{korr}}{c_M}$
a	2,67	0,086	2,58	650	0,074	2,59	620
b	2,05	0,085	1,96	540	0,073	1,98	540
c	1,38	0,088	1,29	450	0,076	1,30	460
d	0,84	0,089	0,75	340	0,077	0,76	350
e	0,18	0,061	0,12	150	0,053	0,13	170
f	0,02						

die Näherung nocheinmal und erhält $a_D = 1030$, $a_M = 68$. a_{geb} wird nun126, dies führt zu keiner weiteren Änderung. Abb.12 zeigt die Geraden der Gleichung VIII für die anderen Wellenzahlen (II.Näherung. Tabelle 9 bringt die Meßwerte, aus denen diese Geraden berechnet wurden. In Tabelle 10 sind diese Ergebnisse zusammengefaßt und Abb.13 zeigt die getrennten molaren Spektren der drei Jodarten: locker gebundenes monomeres und dimeres sowie fest gebundenes Jod im logarithmischen Maßstab, aus welchen sich also die gemessenen Spektren der Abb.6 entsprechend den Mengenverhältnissen zusammensetzen.

TABELLE 9. $F(R)_{beob}$ bei den anderen Wellenzahlen.

	28 KK	30 KK	36 KK	38 KK	40 KK
a	2,11	2,63	2,26	1,86	1,58
b	1,58	2,01	1,74	1,41	1,20
c	0,96	1,27	1,17	0,94	0,79
d	0,54	0,73	0,72	0,57	0,46
e	0,12	0,15	0,16	0,12	0,09
f	0,02	0,02	0,019	0,010	0,005

TABELLE 10. Absorptionsfaktoren von Jod in monomerer, dimerer und gebundener Form bei den verschiedenen Wellenzahlen.

	a_M	a_D	a_{geb}
28 KK	810	0	155
30 KK	1130	3	152
32 KK	1110	50	116
34 KK	1030	68	126
36 KK	840	74	103
38 KK	690	67	47
40 KK	630	39	18

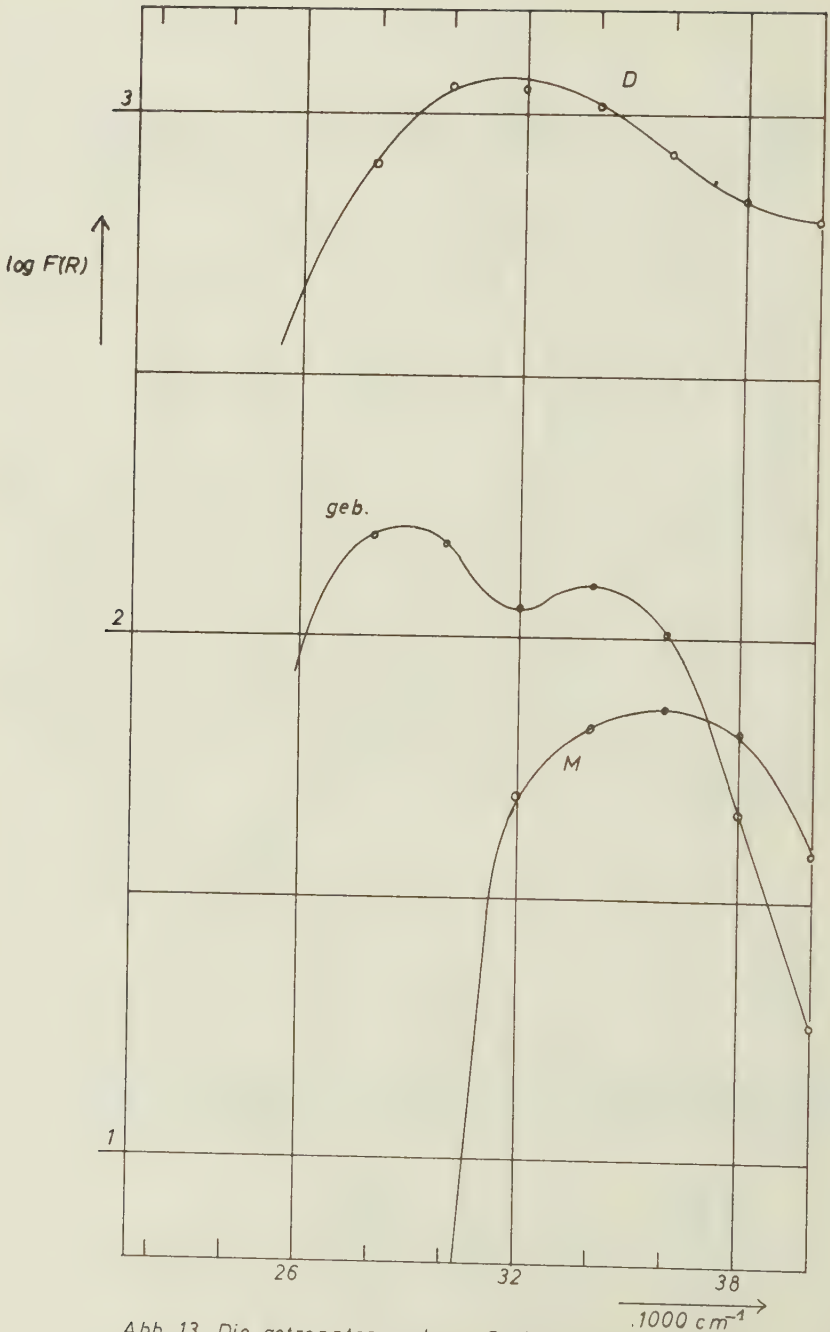


Abb. 13. Die getrennten, molaren Spektren von monomerem, dimerem und gebundenem Jod an Aerosil.

d.) Diskussion der getrennten Spektren. Das Zentrum der UV-Bande des Dimeren liegt bei etwa 31 KK, es ist gegenüber dem in inerten LMM etwas nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Zum Vergleich sind die J_4-Banden, welche de Maine et al. in $CHCl_3$ und CCl_4 gefunden haben (14), in Abb.1b dargestellt.

Die Absorption des monomeren Jods zeigt bei 36 KK ein Maximum. Dies könnte die charge transferbande sein, die aus der Wechselwirkung Jod-Siloxansauerstoff resultiert. (Siloxangruppe: $\geqslant$Si-O-Si$\leqslant$). Die van der Waal'schen Kräfte allein können ja die starke Adsorption und die relativ hohe Adsorptionswärme (etwa -13 kcal) vermutlich nicht erklären §. Nach der halbempirischen Formel von McConnell, Ham und Platt (4), die im allgemeinen gut erfüllt ist, würde man aus dem Absorptionsmaximum bei 36 KK auf ein Ionisierungspotential der Siloxangruppe von 9,6 eV schließen können.

Das Spektrum des fest gebundenen Jods ähnelt der J_3^--Bande und auch der Bande des Jods an CaF_2-Schichten (Abb.1a und 1b). Ob die Silanolgruppe eine so starke UV-Verschiebung der sichtbaren Bande verursachen könnte, oder ob eine chemische Reaktion vorliegt, wie sie in Abschnitt II3b diskutiert wurde, kann nicht eindeutig geklärt werden.

e.) Die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante.

Die Steigung der Gleichung VIII ist $2Ka_D$. Unter der Voraussetzung, daß die Absorptionsfaktoren zwischen 19 und 31° temperaturunabhängig sind, kann man aus der Steigung der Geraden bei zwei verschiedenen Temperaturen die Bildungswärme des J_4-Komplexes in der adsorbierten Phase abschätzen. Es wurde dazu wieder die Wellenzahl 32 000 cm^{-1} verwendet. Als Grundlage der ersten Näherung diente die Konstante bei 24°.

Tabelle 11 zeigt in der ersten Spalte das Korrekturglied $a_{geb} \cdot c_{geb}$ (c_{geb} s. Tab.2) für 19°, in der zweiten die damit korrigierte Meßgröße, in der dritten die linke Seite der GleichungVIII

---

§ Daß charge transfer Kräfte bei Adsorption eine Rolle spielen können, hat Mulliken vorausgesagt.(1). - Wasser hat an Aerosil ebenfalls eine relativ hohe Adsorptionswärme (ca. -11,3 kcal/Mol (39), diese ist aber durch Wasserstoffbrücken und Dipolwechselwirkung verständlich.

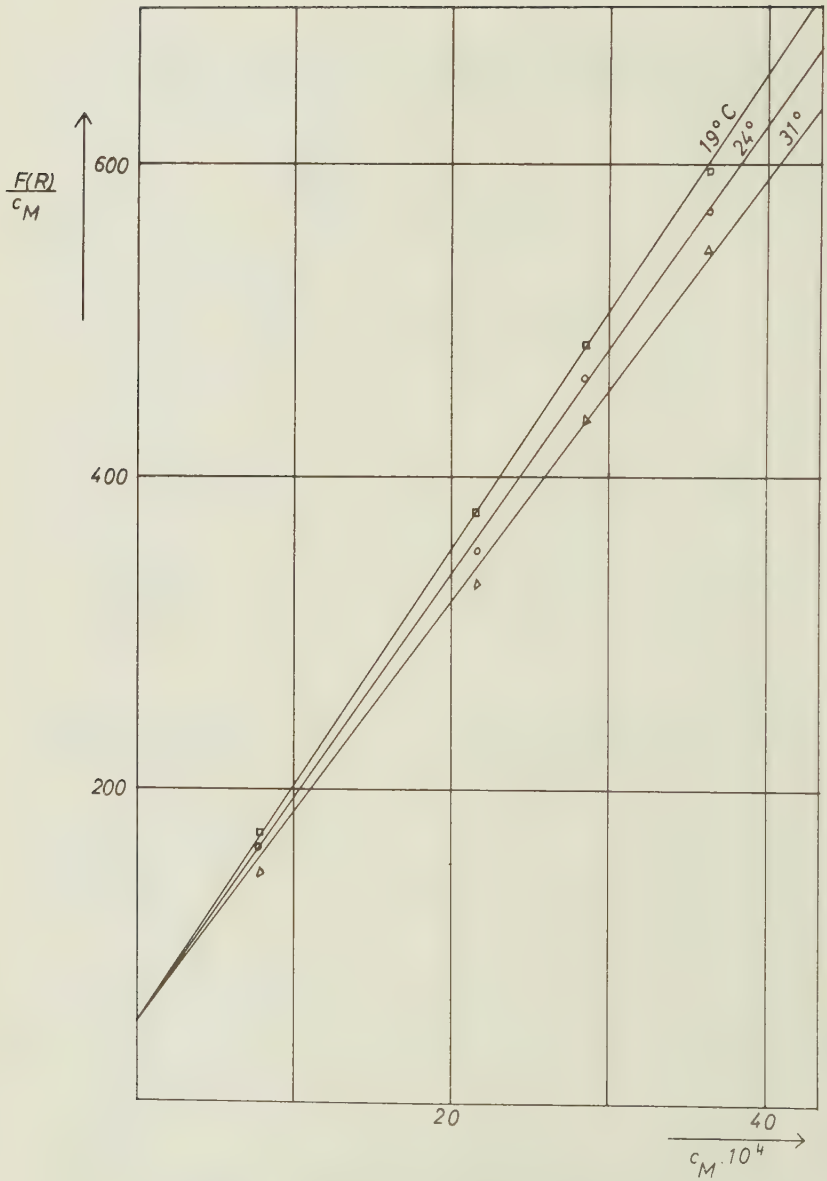


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Steigung von Gleichung II.

In die Spalten 4,5 und 6 sind die entsprechenden Werte bei 31° eingetragen. Hier ist keine weitere Näherung nötig. Die Geraden

TABELLE 11. Gleichung VIII bei 19 und 31°.

	$a_g \cdot c_g$	F_{korr}	$\frac{F_{korr}}{c_M}$	$a_g \cdot c_g$	F_{korr}	$\frac{F_{korr}}{c_M}$
b	0,066	2,16	590	0,070	1,99	550
c	0,066	1,38	480	0,073	1,24	440
d	0,065	0,81	380	0,071	0,70	327
e	0,049	0,13	170	0,041	0,12	145

bei den drei Temperaturen zeigt Abb.14. Die Steigungen sind:

31°.....$13,5.10^4$
24°.....$14,4.10^4$
19°.....$15,2.10^4$

Die Gleichung

$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

vermittelt den Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante und der Reaktionswärme. Für den Bereich zwischen 19 und 31° kann die Temperaturabhängigkeit von ΔH vernachlässigt werden und man kann die Differenzenquotienten verwenden:

$$\Delta H = -2,30R.\frac{T^2}{\Delta T} \log \frac{K_h}{K_t} = -2,30.R.\frac{T^2}{\Delta T} \log \frac{\text{Steigung } h}{\text{Steigung } t},$$

wobei h einer höheren und t einer tieferen Temperatur entspricht.

Aus 19 und 24° folgt...-2,0 kcal/ Formelumsatz
" 24 " 31° " ...-1,6 "
" 19 " 31° " ...-1,8 ± 0,2 "

Die von de Maine et al.(14) bestimmten Bildungswärmen in 5 verschiedenen LMM, denen auch die DK beigefügt ist, seien hier angeführt:

	DK	ΔH
n-Hexan	1,890	-1,19 ± 0,20 kcal
n-Heptan	1,924	-1,16 ± 0,30 "
c-Hexan	2,015	-1,03 ± 0,11 "
CCl_4	2,228	-1,52 ± 0,29 "
$CHCl_3$	4,860	-2,05 ± 0,40 "

C. Die differentielle Adsorptionswärme.

Die isostere Clausius-Clapeyron'sche Gleichung lautet:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial 1/T}\right)_c = -\frac{L_p}{R} = +\frac{A}{R}$$

L_p ist die Verdampfungswärme (Desorptionswärme), A ist die Adsorptionswärme. Wenn A als temperaturunabhängig angenommen wird, erhält man

$$A = \frac{R.2,303}{\Delta 1/T}.\log(p_2/p_1) \qquad \text{bei} \quad p_2 > p_1$$

Da $\Delta 1/T$ negativ ist, wird auch A negativ.

Zur Bestimmung der differentiellen Adsorptionswärmen legten wir in Abb.5 bei den gewünschten F(R)-Werten Parallele zur Druckachse und lasen den Druck in den Schnittpunkten mit den Isothermen ab. Tab.12 und Abb.15 zeigen die differentielle Adsorptionswärme in Abhängigkeit von F(R) (19,3 KK) bzw. von der Konzentration. Der Fehler in A beträgt etwa $\pm$ 0,8 kcal.

Es wurde erwähnt, daß die Bandenhöhe bei 19,3 KK ein Maß für das locker gebundene Jod ist. Die ermittelte Adsorptionswärme bezieht sich also auf dieses. Zur Bestimmung der Adsorptionswärme des fest gebundenen Jods müßte man die UV-Absorption heranziehen. Hier absorbiert aber das locker gebundene (insbesondere das dimere Jod so stark, daß auch nach Berücksichtigung der K, a_M und a_D-Wert der Fehler zu groß wäre.

TABELLE 12. Differentielle Adsorptionswärme in Abhängigkeit von F(R) bei 19,3 KK.

F(R)	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,0	1,3
A	-13,9	-13,8	-13,8	-13,6	-13,5	-13,3	-13,3	-12,9	-12,4

F(R)	1,6	1,9	2,2	2,35
A	-12,3	-12,6	-12,2	-11,9

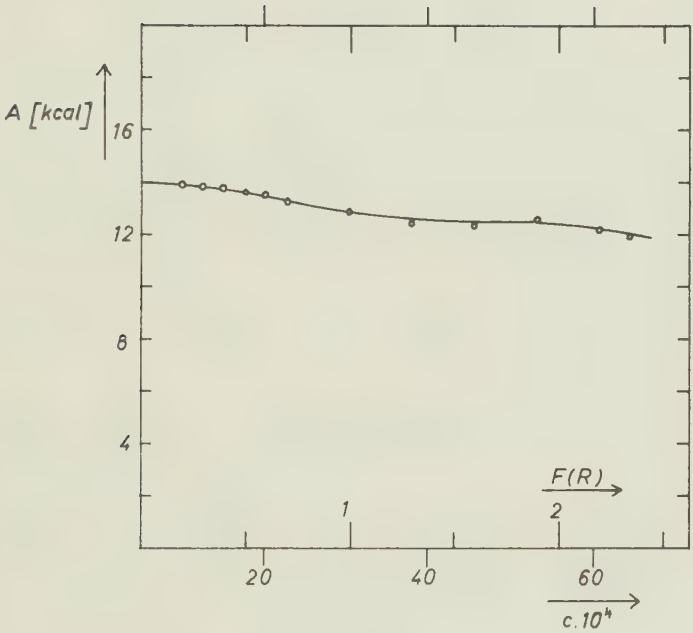


Abb. 15. Differentielle Adsorptionswärme in Abhängigkeit von F(R) (19,3 KK) bzw. von der Konzentration.

III. ZUSAMMENFASSUNG.

Zuerst wird eine Systematik der Jodspektren in Lösungsmitteln und in adsorbierter Phase gebracht. Dann werden die Grundlagen und Grenzen der Kubelka-Munk'schen Theorie geschildert. Hierauf werden einige Arbeiten über das adsorptive Verhalten von Kieselgel gegenüber Jod und anderen Stoffen kurz referiert.

Die Anordnung und der Meßvorgang bei den eigenen spektroskopischen und jodometrischen Messungen adsorbierten Jods werden angegeben. Es wurde bei konstanten Adsorbenstemperaturen der Joddampfdruck variiert, sodaß sich die Jodkonzentration in der adsorbierten Phase änderte. Die Spektren bei diesen verschiedenen Konzentrationen werden angegeben (Jod an $BaSO_4$, KCl, Aerosil). Zum Vergleich wurden auch Jodspektren an nichtausgeheizten Pulvern aufgenommen. Für das ausgeheizte Aerosil wurden auch Spektren bei verschiedenen konstanten Konzentrationen in ihrer Temperaturabhängigkeit gemessen.

Die wesentlichen Ergebnisse sind:

1.) Die Lage der sichtbaren Bande ist stark abhängig von der Wechselwirkung mit der Oberfläche: an den ionogenen Pulvern $BaSO_4$ und KCl ist die Bande nach blau verschoben und ist außerdem in ihrer Lage von der Belegungsdichte abhängig. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sie sich nach rot. Dies kann mit der energetischen Inhomogenität dieser Pulver erklärt werden. Aus diesem Grund kann hier das Kubelka-Munk'sche Gesetz auch bei niedrigsten Konzentrationen nicht erfüllt sein.

2.) An der amorphen SiO_2-Oberfläche des Aerosils ist die sichtbare Bande gegenüber der des gasförmigen Jod nicht verschoben und ist in ihr Lage von der Konzentration unabhängig. Dies weist auf einen lockeren Bindungszustand und auf energetische Homogenität der Oberfläche hin.

3.) Das Auftragen der Höhe der sichtbaren Bande, F(R), gegen die Konzentration (an Aerosil) ergibt bei höheren Konzentrationen die erwartete Linearität. Bei kleinen Konzentrationen ist die Bandenhöhe jedoch zu niedrig. Dies kann, gestützt durch mehrere Hinweise, darauf zurückgeführt werden, daß eine beschränkte Anzahl von Silanolgruppen vorhanden ist, die das Jod bevorzugt adsorbie-

ren, und zwar in einer Form, deren Spektrum im Sichtbaren keine Bande hat. Die Menge des in dieser Form vorliegenden Jods wurde ermittelt unter der Annahme, daß seine Extinktion am Ort der sichtbaren Bande des locker gebundenen Jods zu vernachlässigen ist und daß die Bandenhöhe im Sichtbaren als Maß für die Konzentration dieses locker gebundenen Jods verwendet werden kann.

4.) Im UV zeigt Jod an den drei untersuchten Pulveroberflächen eine starke Absorption, welche eine stärkere als lineare Abhängigkeit von der Konzentration aufweist. Dies bedeutet einen weiteren Fall für die Abweichung vom Kubelka-Munk'schen Gesetz, die ebenfalls schon bei niedrigsten Konzentrationen auftritt. Sie wird zurückgeführt auf eine Dimerisierung der Jodmoleküle, mit welcher eine Wechselwirkungsbande einhergeht, die den monomeren Molekeln nicht eigen ist. Solche "Selbstkomplexe" sind prinzipiell auch bei anderen Stoffen zu erwarten.

5.) Aus dieser Abweichung wird an Aerosil die Gleichgewichtskonstante der Dimerisierung berechnet. Die molaren Spektren der drei Jodarten: monomeres, dimeres und spezifisch gebundenes Jod, werden getrennt angegeben und diskutiert. Ferner wird aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante die Bildungswärme des J_4-Komplexes abgeschätzt.

6.) Aus zwei Isothermen wird die Adsorptionswärme von Jod an Aerosil in Abhängigkeit von der Belegungsdichte ermittelt. Es zeigt sich auch hier, daß die Oberfläche (abgesehen von den wenigen Silanolgruppen) energetisch homogen ist.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1 R.S.Mulliken, J.Am.Chem.Soc.74,811(1952); J.Physic.Chem.56, 801(1952)

2 G.Kortüm,H.Walz,Z.Elektrochem.57,73(1953); G.Kortüm,H.Wilski, Z.Physic.Chem.202,35(1953)

3 G.Kortüm,W.M.Vogel,Z.Elektrochem.59,16(1955)

4 H.McConnell,J.S.Ham,J.R.Platt,J.Chem.Phys.21,66(1953)

5 R.S.Mulliken,Rec.Trav.Chim.Pays-Bas75,845(1956)

6 S.H.Hastings et al.J.Am.Chem.Soc.75,2900(1953)

7 D.F.Evans,J.Chem.Phys.23,1424(1955)

8 G.Kortüm,W.M.Vogel,Z.Elektrochem.59,16(1955)

9 Vgl. auch M.M.de Maine,P.A.D.deMaine,G.E.McAlonie, J.Mol.Spectr 4,271(1960)

10 J.Gróh,Sz.Papp,Z.Physik.Chem.149,153(1930)

11 G.Kortüm,G.Friedheim,Z.Naturf.2a,20(1947)

12 P.A.D.de Maine,J.Chem.Phys.24,1091(1956)

13 R.M.Keefer,T.L.Allen,J.Chem.Phys.25,1059(1956)

14 M.M.deMaine,P.A.D.deMaine,G.E.McAlonie,J.Mol.Spectr.4,271(1960)

15 H.McConnell,J.Chem.Phys.22,760(1954);vgl.auch R.S.Mulliken (1)

16 A.D.Awtrey,R.E.Connick,J.Am.Chem.Soc.73,1842(1951)

17 L.J.Andrews, R.M.Keefer,J.Am.Chem.Soc.71,3644(1949);74,640 (1952)

18 J.H.deBoer,Z.Phys.Chem.B 14,149(1931);J.H.deBoer,J.F.H.Custers ibid.21,208;(1933)

19 A.E.Gillam,R.A.Morton,Proc.Roy.Soc.(London)132a,152(1931); A.E.Gillam,Trans.Faraday Soc.29,1132(1933)

20 S.Ross, J.P.Olivier,J.Phys.Chem.65,1664(1961)

21 J.J.Custer, S.Natelson,Anal.Chem.21,1005(1949)

22 A.Schuster,Astrophys.J.21,1(1905)

23 P.Kubelka,F.Munk,Z.Techn.Phys.12,593(1931); J.Opt.Soc.Amer.38, 448,1067(1948)

24 G.Kortüm,H.Schöttler,Z.Elektroch.57, 353(1953)

25 G.Kortüm,J.Vogel,Z.Phys.Chem.N.F.18,110,(1958)

26 B.M.W.Trapnell,Chemisorption,London, Butterworths Scient.Publ. 1955, S.4.

27 A.C.Zettlemoyer,Chem.Rev.59,937(1959)

28 L.H.Reyerson,A.E.Cameron, J.Phys.Chem.39,181(1935)
29 W.K.Lowen,E.C.Broge,ibid.65,6(1961)
30 R.S.McDonald,J.Am.Chem.Soc.79,850(1957)
31 R.L.Every,W.H.Walde,N.Hackerman,J.Phys.Chem.65,25(1961)
32 E.Wagner,H.Brünner,Angew.Chem.72,744(1960)
33 H.P.Boehm,G.Kämpf,Z.Physik.Chem.N.F.23,257(1960)
34 L.J.Gillespie,L.H.D.Fraser,J.Am.Chem.Soc.58,2260(1936)
35 P.H.Emmet,S.Brunauer,ibid.59,1553(1937)
36 H.A.Benesi,J.H.Hildebrand,J.Am.Chem.Soc.71,2703(1949)
37 P.A.deMaine,J.Chem.Phys.26,1192(1957)
38 H.Murray,J.Chem.Soc.127,882(1925)
39 H.P.Boehm,G.Kämpf, Z.Phys.Chem.N.F.23,257(1960)
40 G.J.Young,J.Colloid Sci.13,(1958) 67; W.Stöber,Kolloid Z.145, 17(1956)

L E B E N S L A U F .

Ich wurde am 22. September 1934 in Wien geboren, dort ging ich auch zur Volksschule und in die erste Klasse Gymnasium. Die zweite bis achte Klasse besuchte ich am Bundesrealgymnasium in Wels (Oberösterreich), wo ich 1952 maturierte.

Hierauf begann ich an der Universität Wien das Biologiestudium, wobei ich auch an einer Unterwasserexpedition teilnahm.

1953 wechselte ich auf Chemie an der Universität über. 1955 und 1958 legte ich die als Doktorandum I und II bezeichneten Prüfungen ab. Meine akademischen Lehrer in Wien waren Prof.Dr.F. Wessely, Prof.Dr.J.W.Breitenbach, Prof.Dr.F.Hecht und Prof.Dr.A. Brukl.

1955 arbeitete ich als Ferialpraktikant in einem finnischen Stickstoffwerk, 1958 in einem französischen Institut für Erdölforschung.

Anfang 1959 begann ich die vorliegende Arbeit am physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen bei Herrn Prof. Dr.G.Kortüm.

Fehlerberichtigung

S. 37 Nährungsstufen der Gleichung IX

S. 38 Nährungsstufen der Gleichung VIII

S. 40 Gleichung VIII

S. 44 Steigung von Gleichung VIII

S. 51 41 P. A. de Maine, M. M. de Maine, A. G. Goble, Trans. Far. Soc. 53, 427 (1957)

42 P. A. de Maine, Can. J. Chem. 35, 573 (1957)